

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2017

Markéta Kabelková



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO GALERIJNÍ
DOZIMETRY**

PRINTING INKS OPTIMIZATION FOR GALLERY DOSIMETERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Markéta Kabelková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1142/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Markéta Kabelková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Michal Veselý, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace tiskových inkoustů pro galerijní dozimetry

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání v oblasti světelných dozimetrů.
2. Připravte světelný dozimetr na základě dvou barviv.
3. Optimalizujte jejich složení s ohledem na techniku nanášení vrstev a citlivost dozimetru.
4. Podrobně testujte barevnou odezvu na osvět.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Markéta Kabelková
student(ka)

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na optimalizaci tiskových inkoustů pro galerijní dozimetry. Experimentální část se zabývá přípravou světelného dozimetru na základě dvou barviv, přičemž se optimalizuje jejich složení s ohledem na techniku nanášení vrstev a citlivost dozimetru. Optimalizace byla provedena v závislosti na hodnotách pH, poměru barviv a úpravy množství polymerního pojiva. Vrstvy byly nanášeny různými způsoby, a to buď s jednotlivými barvivami ve dvou vrstvách přes sebe anebo smísením obou barviv a nanesení jedné vrstvy. Takto připravené vrstvy byly následně exponovány a podrobně studovány jejich barevné odezvy na osvit. Cílem bylo připravit citlivý dozimetr s dobře rozpoznatelnou změnou barvy.

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the optimization of print inks for gallery dosimeters. The experimental part deals with the preparation of a light dosimeter based on two dyes, optimizing their composition with respect to the technique of application of the layers and the sensitivity of dosimeter. The optimization was performed on dependence of pH values, dyes ratio and amount of polymer binder. The layers were applied in various ways, either with individual dyes in two layers over them, or mixing both dyes and applying one layer. The layers were prepared and then they were exposed and studied in detail for their color response to the light. The aim was to prepare a sensitive dosimeter with a clearly recognizable color change.

KLÍČOVÁ SLOVA

Osvětlení, osvit, světlocitlivost, světelný dozimetr, galerie

KEY WORDS

Illuminance, light dose, light sensitivity, light dosimeter, gallery

KABELKOVÁ, M. *Optimalizace tiskových inkoustů pro galerijní dozimetry*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jeho veškerou pomoc, věnovaný čas, trpělivost a cenné rady. Můj velký dík také patří celému kolektivu laboratoře 3078.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
	2.1 Podstata světla	8
	2.2 Osvětlení v galeriích	9
	2.2.1 Denní světlo	10
	2.2.2 Umělé světlo	10
	2.2.3 Intenzita osvětlení	11
	2.2.4 Osvit	12
	2.2.5 Chromatičnost světla	12
	2.3 Preventivní strategie uchovávání artefaktů	13
	2.4 Kontrola osvětlení	15
	2.4.1 Přístroje pro bodové měření	15
	2.4.2 Senzory pro kumulativní měření	15
	2.5 Projekty spojené s monitoringem světla	16
	2.5.1 Projekt LiDO – Light Dosimeter for Monitoring Cultural Heritage	16
	2.5.2 ELDONET – The European Light Dosimeter Network	16
	2.6 Nabídka trhu	17
	2.6.1 Modré vlněné standardy	17
	2.6.2 LightCheck	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
	3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software	22
	3.1.1 Použité chemikálie	22
	3.1.2 Použité laboratorní vybavení	22
	3.1.3 Použitý software	22
	3.2 Příprava kompozic	23
	3.2.1 Kompozice s roztokem polymeru D	23
	3.2.1.1 Příprava zásobních vodných roztoků barviv	23
	3.2.1.2 Příprava vzorku bez úpravy pH	23
	3.2.1.3 Příprava vzorků s úpravou pH	24
	3.2.2 Kompozice s lakem CH	24
	3.2.2.1 Příprava zásobních bezvodých roztoků barviv, kalibračního činidla F a kalibračního činidla BAC	24
	3.2.2.2 Příprava vzorků bez úpravy pH	25
	3.2.2.3 Příprava vzorků s úpravou pH	25
	3.2.3 Kompozice s roztokem polymeru B	26
	3.2.3.1 Příprava zásobních bezvodých roztoků barviv, kalibračního činidla BAC, roztoku polymeru B, HCl a kyseliny benzoové	26
	3.2.3.2 Příprava vzorků bez úpravy pH	27
	3.2.3.3 Příprava vzorků s úpravou pH	27
	3.2.4 Nanášení vrstev	28
	3.2.4.1 Mayerova tyč	28
	3.2.4.2 Bakerovo natahovací pravítko	29

3.2.5	Měření spekter a expozice	30
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	31
4.1	Vyhodnocení vzorků s roztokem polymeru D	31
4.1.1	Kompozice bez úpravy pH	31
4.1.2	Kompozice s úpravou pH	32
4.2	Vyhodnocení vzorků s lakem CH	34
4.2.1	Kompozice bez úpravy pH	34
4.2.2	Kompozice s úpravou pH	36
4.3	Vyhodnocení vzorků s roztokem polymeru B	40
4.3.1	Kompozice bez úpravy pH	40
4.3.2	Kompozice s úpravou pH	41
5	ZÁVĚR.....	42
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	44
7	SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ	46

1 ÚVOD

Osvětlování vnitřních prostor muzeí a galerií je velice komplikovaný problém, ve kterém se kombinují požadavky návštěvníků a požadavky na ochranu exponátů. Tento nelehký úkol leží na bedrech kurátorů v galeriích, kteří se snaží nalézt kompromis mezi osvětlením, které umožní návštěvníkovi prohlédnout si daný exponát, nepoškodí jej, a především exponát zachová pro další generace. Existují takové exponáty, které jsou málo citlivé, naopak jsou zde i takové, které jsou velice citlivé. Každému exponátu jsou dle citlivosti na světlo doporučeny hodnoty intenzity osvětlení. Pokud dojde k překročení těchto hodnot, z důvodu regenerace materiálu bývají tato umělecká díla umístěna do archívů, kde setrvávají stanovenou dobu ve tmě. A právě u citlivých exponátů je nutné světelnou expozici co nejlevnějším a nejjednodušším způsobem indikovat. K tomuto účelu slouží světelný jednorázový dozimetr, který je cílem této bakalářské práce.

Experimentální práce vedoucí k vytvoření tištěných dozimetrů uvedených v této práci byly součástí projektu TAČR, a s ohledem na závazky řešitelů projektu není možné uvést klíčové složky těchto dozimetrů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Podstata světla

Světlo je ve své podstatě elektromagnetické záření, které je vyzařováno a pohlcováno jako částice a šíří se jako vlny. Jedná se tedy o částicově-vlnový dualizmus záření. Ve vakuu se světlo pohybuje rychlostí $2,99 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ve formě příčné vlny a na základě elektromagnetické teorie byly objeveny jevy, jako je interference, ohyb a polarizace světla. Světlo patří do oblasti optického záření, které zahrnuje viditelné a s ním sousedící ultrafialové a infračervené záření. Z fyzikálního hlediska má ultrafialové a infračervené záření podobné vlastnosti jako záření viditelné, avšak zrak je není schopné vnímat. Konkrétněji řečeno světlo je elektromagnetické záření, schopné vybudit zrakový vjem, které se dá zhodnotit lidským zrakem^{1,2}.

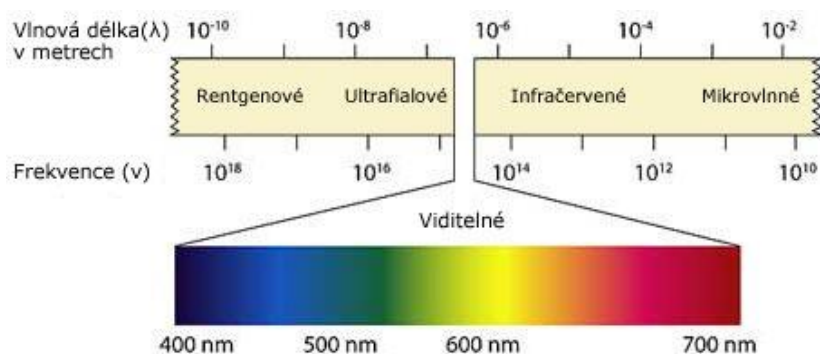
Elektromagnetické záření, tedy i světlo, lze definovat následujícími vztahy:

$$\lambda = c_0 \cdot T \quad (1)$$

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{c_0}{\lambda} \quad (2)$$

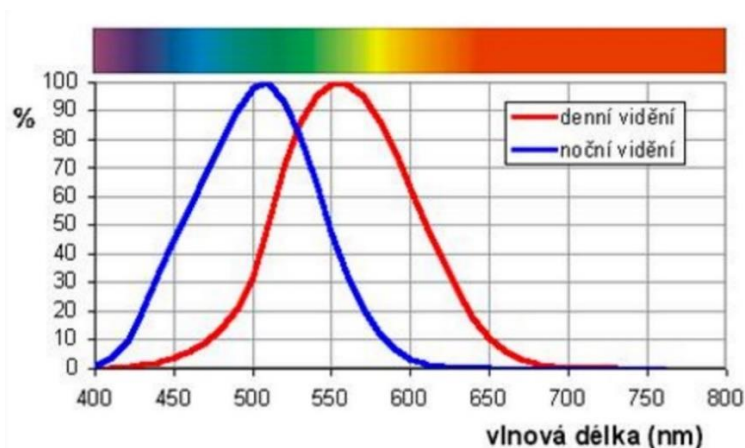
kde c_0 je rychlost šíření elektromagnetických vln ve vakuu, λ je vlnová délka [m], ν je kmitočet [s^{-1}], T je doba kmitu [s].

Meze viditelného záření nelze přesně definovat, jelikož závisí na množství zářivého toku dopadajícího na sítnici oka, tedy i na citlivost oka pozorovatele. Obvykle se však uvádí rozsah vlnové délky 380–780 nm (Obrázek 1). Ultrafialové záření také nelze přesně definovat, jelikož se mění s uživatelem. Dle doporučení Mezinárodní komise pro osvětlování (CIE) jsou definovány tři druhy ultrafialového záření UV-A, UV-B a UV-C. Toto záření se nachází v rozsahu vlnové délky 1–400 nm. Infračervené záření není taktéž definováno přesně, jelikož se mění s uživatelem. CIE rozeznává tři druhy infračerveného záření IR-A, IR-B a IR-C. V archivní, galerijní a muzejní praxi je nutné věnovat zvýšenou pozornost ultrafialovému záření, protože materiály jako je papír, tkanina, fotografie a další, díky tomuto jevu rychleji stárnou. Stárnutí se projevuje ztrátou barevnosti, narušením struktury a narušením pevnosti¹⁻³.



Obrázek 1 – Elektromagnetické spektrum⁴

Zrakový aparát vyhodnocuje dva nezávislé signály, signál jasu a barvy. Přestože oko registruje v rozsahu vlnových délek 380–780 nm, citlivost oka není v této spektrální oblasti rovnoměrná. Maximální rozlišovací schopnost lidského oka byla zjištěna ve žlutozelené oblasti spektra o vlnové délce 556 nm při denním světle. Při nočním vidění se maximální citlivost oka posouvá ke kratší vlnové délce. Tento úkaz se nazývá Purkyňův jev a jedná se o adaptaci zraku na šero. S ubývajícím světlem dojde k tomu, že červené objekty se jeví stále méně barevné a tmavé, zatímco modré objekty začínají být jasnější (Obrázek 2) ⁵. Pro vidění je důležitý výkon, tedy světelný nebo zářivý tok zdroje světla a jeho prostorové rozložení. Zrakový aparát na rozdíl od archivních, muzejních či galerijních materiálů nevnímá působení světla za určitou dobu. U těchto materiálů má dávka viditelného světla (osvit) i dávka ozáření zásadní vliv ³.



Obrázek 2 – Purkyňův jev ⁵

2.2 Osvětlení v galeriích

Vhodné osvětlení je jedním z hlavních problémů v muzeu, galerii či jiné budově s dědictvím UNESCO, kde se vystavují umělecké předměty, historické interiéry a jiné artefakty. Je dobře známo, že světlo může ohrozit mnoho uměleckých děl, dle povahy materiálu (Tabulka 1). Fotochemické poškození souvisí s vlnovou délkou, relativní spektrální citlivost materiálu klesá exponenciálně se zvyšující se vlnovou délkou. Ničení artefaktu není podmíněno pouze světelnou energií, ale také do jaké míry je objekt schopen danou vlnovou délku absorbovat. Množství energie potřebné k vytvoření viditelné změny může zahrnovat proměnlivý časový úsek, od dnů po roky. Fotochemický efekt je výsledkem celkové expozice, objekt je příjemcem a jeho změny jsou produktem osvětlení a času. Tento koncept je vyjádřením recipročního zákona, dle kterého je osvit (viz kapitola 2.2.4) 500 klx·h při intenzitě osvětlení 100 lx po dobu 5 hodin roven osvitu při osvětlení 50 lx po dobu 10 hodin. Měření úrovně osvětlení může být složité a to proto, že světlo často pochází z více zdrojů, kombinuje se umělé i přírodní osvětlení. Přírodní osvětlení je podstatně ovlivněno denní a sezónní změnou ^{6,7}.

Tabulka 1 – Doporučené nejvyšší hodnoty osvětlenosti exponátů z hlediska fotochemického poškození ³

Exponáty		Doporučené hodnoty intenzity osvětlení [lx]
nejméně citlivé	kámen, kov, sklo, šperky, keramika, minerály, smalt	neomezená
středně citlivé	olejové a temperové malby, rohovina, kosti, slonovina, nábytek, černobíle fotografie	150
vysoce citlivé	vodové barvy, textilie, tapiserie, kresby, tisky, malby, barevné fotografie, přírodní exponáty, známky	50

2.2.1 Denní světlo

Slunce je primárním zdrojem denního záření, které je přirozeným zdrojem energie, již můžeme ihned využívat. Zdrojem tohoto světla jsou procesy probíhající uvnitř slunce, jež je zdrojem velkého množství energie, která je vyzařována v podobě elektromagnetického záření do prostoru. Přibližně polovina slunečního záření je vyzařována v infračervené oblasti spektra, 40 % v oblasti viditelné a asi 10 % v ultrafialové a rentgenové oblasti spektra. Sluneční světlo je po průchodu atmosférou absorbováno a rozptýlováno. Atmosféra pohltí záření s vlnovými délkami pod 300 nm a k dalšímu pohlcení dojde vlivem aerosolových částic, plynů a vodní parou. Rozptyl je příčinou difúzního záření oblohy. Dalšími vlivy jsou roční období, denní doba, tedy zenitní úhel Slunce. Všechny tyto aspekty ovlivňují množství světla dopadajícího na zemský povrch. Světlo dopadá na zemský povrch ve formě přímého slunečního světla a rozptýleného atmosférou (tzv. světlo oblohové), které obsahuje určitý podíl ultrafialového a infračerveného záření ³.

2.2.2 Umělé světlo

Umělé světlo obsahuje stejně jako denní světlo viditelné spektrum a téměř vždy i určitý podíl ultrafialového a infračerveného záření. Za světelný zdroj se považuje takové zařízení, které vysílá viditelné záření. Zdroj přeměňuje určitý druh energie na světlo. Vyzařuje-li předmět světlo, které vzniklo v něm samém přeměnou energie, jedná se o prvotní (primární) zdroj světla. Druhotný (sekundární) světelný zdroj je pak takový, který vysílá světlo v důsledku odrazu či prostupu.

Nejvýznamnější zdroje světla v oblasti osvětlování jsou elektrické světelné zdroje. Dle vzniku světla se elektrické světelné zdroje dělí na teplotní a výbojové. Mezi teplotní patří všechny druhy žárovek a jejich znakem je spojité spektrum. Mezi výbojové světelné zdroje patří výbojky, ve kterých dochází k výboji v plynu a parách kovů a je pro ně typické čárové (nespojité) spektrum. Všechny tyto umělé světelné zdroje v menší či větší míře vyzařují ultrafialové a infračervené záření.

Ultrafialové záření dobře prochází vodou, křemenem i vzduchem. Naopak kovy a kovové fólie ultrafialové záření nepropouští. Okenní sklo propouští UV-A záření takřka bez obtíží, avšak UV-B je okenní tabulí absorbováno. Z tohoto důvodu jsou využívány UV filtry, které

dokáží absorbovat ultrafialové záření. Přestože jsou do filtrů přidávány stabilizátory, mají stejně jako jiné materiály omezenou životnost.

Osvětlování vnitřních prostorů archivů, muzeí a galerií má svá specifika. Je nutné sladit požadavky optimálního osvětlení s ohledem na lidský zrak s požadavky ochrany exponátů proti poškození. K poškození může dojít kvůli nadměrnému osvětlení včetně ultrafialového a infračerveného záření. Požadavky na osvětlení jsou klasifikovány do kategorií osvětlení, přesněji řečeno na intenzitu osvětlení. Byly vytvořeny čtyři hlavní kategorie. Kategorie osvětlení podle druhu vykonávané činnosti jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2 – Kategorie osvětlení

Kategorie osvětlení	Činnost	Pořadí důležitosti rozhodujících kritérií
A	s velkými požadavky na zrakový výkon	
B	s průměrnými požadavky na zrakový výkon	1. zrakový výkon 2. zraková pohoda
C	s malými požadavky na zrakový výkon	
D	s přednostními požadavky na vnímání prostoru, tvaru a barev	1. zraková pohoda 2. zrakový výkon

Mezi základní kritéria při stanovení kategorie osvětlení patří zrakový výkon a zraková pohoda (komfort). Zrakový výkon je výkon zrakového systému měřeného například dle rychlosti a přesnosti, s jakým se vykonává zrakový úkol a je určen spíše fyziologickými vlastnostmi zraku. Naproti tomu zraková pohoda je subjektivní stav zrakového pohodlí, které je vyvoláno světelným prostředím a je ovlivněna stavem zraku. V kategoriích A, B a C jde především o zrakový výkon. V kategorii osvětlení D jde o zajištění zrakové pohody^{3,8,9}.

2.2.3 Intenzita osvětlení

Intenzita osvětlení je jedna z odvozených fotometrických veličin, která udává hodnotu světelného toku dopadajícího na jednotkovou plochu. Jednotkou intenzity osvětlení je lux [lx], což odpovídá jednomu lumen (světelná jednotka) na metr čtvereční [$\text{lm} \cdot \text{m}^{-2}$]. Intenzita osvětlení je závislá na svítivosti zdroje a na vzdálenosti osvětlované plochy od zdroje, což vychází ze vztahu:

$$E = \frac{d\Phi}{dA} \quad (3)$$

kde E je intenzita osvětlení [lx], Φ je velikost světelného toku dopadajícího na plochu [lm], A je plocha, na kterou dopadá světelné záření [m^2]^{3,8}.

2.2.4 Osvit

Osvit je fotometrická veličina, která je definována jako součin intenzity osvětlení a doby, po kterou dané osvětlení trvalo. Jednotkou je luxsekunda [$\text{lx} \cdot \text{s}$] a vychází ze vztahu:

$$H = E \cdot t \quad (4)$$

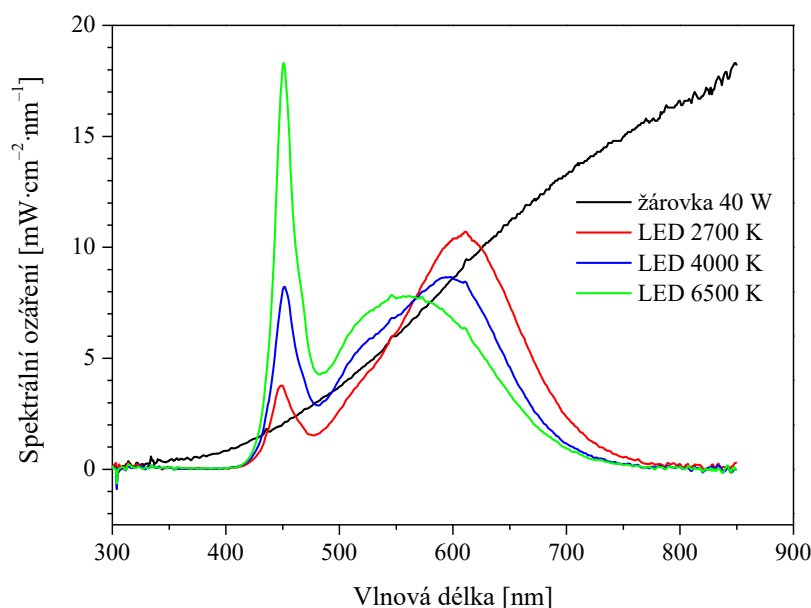
kde H je osvit [$\text{lx} \cdot \text{s}$], E je intenzita osvětlení [lx] a t je čas [s].³

2.2.5 Chromatičnost světla

Chromatičnost světla je dána absolutně černým tělesem, které když zahřejeme na danou teplotu, tak vydává záření právě v dané barvě, kterou je pak možné vidět lidským okem. Jednotkou teploty chromatičnosti je Kelvin [K]. Tepelné světelné zdroje jsou zdroje, ve kterých dochází k přeměně tepelné energie na energii elektromagnetického záření, a jsou charakterizovány teplotou chromatičnosti. Chromatičnost světla a kolorita předmětů jsou pro zrakový výkon a zrakovou pohodu důležité, protože součástí zrakového vnímání je rozlišení barev. Vjem barev je závislý na spektrální (barevné) citlivosti zrakového aparátu. Na základě závislosti vlnové délky světla na teplotě chromatičnosti světla jsou zdroje umělého světla rozděleny do tří základních kategorií (Tabulka 3). Spektra žárovky a LED svítidel s rozlišnou teplotou chromatičnosti zachycuje závislost spektrální ozáření na vlnové délce (Obrázek 3). Z grafu je patrné, že se vzrůstající teplotou chromatičnosti LED svítidel vzrůstá hodnota spektrálního ozáření při vlnové délce 450 nm a snižuje se a zároveň se posouvá hodnota spektrálního ozáření mezi 550–620 nm^{8,10}.

Tabulka 3 – Rozdělení zdrojů umělého světla dle chromatičnosti

Teplota chromatičnosti [K]	Barevný tón světla	Světelné zdroje
< 3300	teple bílý	žárovky, halogenové žárovky zářivky diody výbojky sodíkové vysokotlaké výbojky halogenidové
3300–5300	bílý	zářivky diody výbojky rtuťové s luminoforem výbojky halogenidové
> 5300	denní	zářivky diody výbojky rtuťové výbojky halogenidové



Obrázek 3 - Spektra žárovky a LED svítidel (Philips, 6 W, 470 lm) při intenzitě osvětlení 5000 lx

2.3 Preventivní strategie uchovávání artefaktů

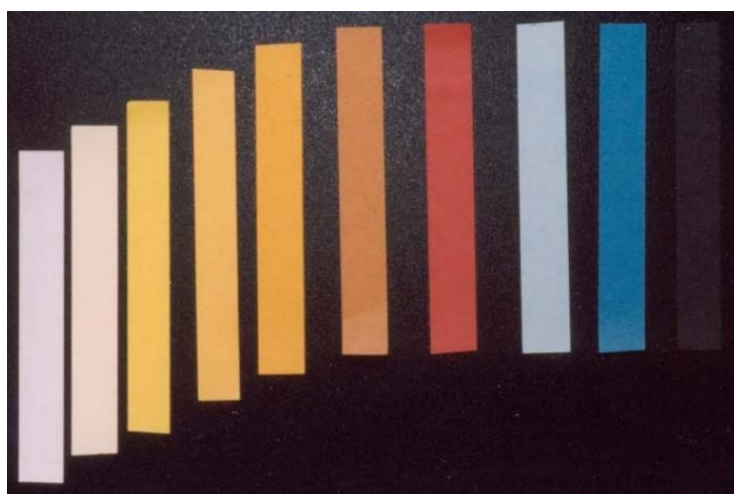
Preventivní strategie uchovávání artefaktů by měly být součástí všech muzeí, avšak bude trvat ještě nějakou dobu, než se tyto strategie dostanou do každodenního muzejního provozu. Monitorování světla, relativní vlhkosti a teploty by měly být v dnešní době samozřejmostí. Zatím je však jenom málo informací o zhoršování stavu organických materiálů jako jsou kůže, hedvábí, papír, dřevo a jiné materiály, které jsou náchylné k poškození. Může na nich docházet k praskání, odbarvování, tlení, křehnutí či měknutí. Jelikož artefakty z těchto materiálů tvoří velkou část kulturního dědictví, jsou v muzeích tyto předměty uloženy ve vitrínách, avšak v historických budovách jsou tyto předměty vystavovány volně, jelikož jsou spojeny s kontextem dané místnosti. Roku 1994 proběhla první diskuse ohledně účinků vnitřního prostředí muzeí a teprve v roce 1999 se začalo s preventivní konzervací cenných artefaktů. Preventivní strategie uchovávání artefaktů jsou tedy stále ještě v počátcích. Hledání preventivních strategií se odvíjí od rizikových faktorů. Mezi hlavní rizikové faktory patří:

Klimatické faktory – relativní vlhkost, teplota a světlo jsou důležité faktory, které je nutno sledovat. Omezení kolísání relativní vlhkosti je velmi důležité při ochraně organických materiálů. Ideálně by se měla udržovat stálá relativní vlhkost v rozmezí 40–70 %. Viditelné světlo a UV záření musí být přísně sledováno u světlocitlivých materiálů. Teplota ani relativní vlhkost by neměly kolísat. Bylo zjištěno, že se teplota i relativní vlhkost odvíjí nejen od vytápění budovy, ale i od počtu návštěvníků.

Znečišťující látky – při definování kvality vnitřního ovzduší je třeba se zaměřit především na oxid siřičitý, oxidy dusíku, ozon, sirovodík, saze, kyselé a alkalické částic. Úroveň koncentrace těchto látek závisí na umístění budovy a na cirkulaci vzduchu v budově.

Mikrobiální faktory – vystavené objekty v místech s vysokou vlhkostí vzduchu mohou mít problém s bakteriemi a plísněmi. Návštěvníci vnášejí do muzejních prostor tyto mikroorganismy, čímž zvyšují riziko poškození artefaktů ¹¹.

Tyto faktory však v reálném prostředí nepůsobí sami. V reálných podmínkách působí na artefakty všechny faktory najednou. Projekt ERA měl za úkol zjistit, zda působení více faktorů urychluje poškození artefaktů. V tomto projektu byly využity temperové dozimetry. Temperové dozimetry byly složeny z temperového základu, do kterého byl vždy přimíchán pigment (např. indigo, azurit, kurkumin, rumělka a další) užívaný na konkrétním uměleckém díle. Panel s takto připravenými dozimetry (Obrázek 4) byl vystaven v galerii vedle uměleckého díla. Po určitých intervalech byla měřena spektra na předem určených místech dozimetru, aby se určila barevná změna. Paralelně s tímto testem probíhal test umělého stárnutí v laboratoři, kdy byly temperové dozimetry podrobovány testům na světlo, relativní vlhkost a teplotu. Po šedesáti šesti měsících byly porovnány výsledky z experimentu provedeného v reálných podmínkách a z testu provedeného v laboratoři. Bylo zjištěno, že působení více faktorů urychluje poškození uměleckých děl ¹².



Obrázek 4 – Temperové dozimetry z projektu ERA ¹²

Potvrzení této skutečnosti vedlo k vytvoření projektů na zlepšení preventivních konzervačních strategií.

- IMPACT Project (Innovative Modelling of Museum Pollution and Conservation Thresholds) byl projekt zabývající se vývojem nástrojů s cílem přispět k vylepšení preventivních strategií ochrany artefaktů. Cílem bylo vypracovat softwarový nástroj, který pomůže muzeím monitorovat a zároveň potlačit znečištění. V tomto projektu vytvářeli nové pasivní tlumiče, které by pomohly redukovat znečištění uvnitř budovy ¹¹.
- The MASTER Project byl projekt, který se zabýval preventivní konzervační strategií pro organické předměty v muzeích, historických budovách a archivech. Hlavním cílem tohoto projektu bylo zajistit povědomí pracovníků muzeí o preventivních konzervačních strategiích na ochranu artefaktů na základě včasného varování pomocí posuzování vlivů prostředí na organické objekty. Zároveň se snažili zdokonalit stávající preventivní strategie ochrany organických objektů na základě koncových uživatelů. Vypracovali klasifikační systém pro posouzení rizik a vliv různých prostředí na rozklad jednotlivých materiálů. Během tohoto projektu byly vypracovány dva senzory. Pro monitorování koroze vytvořili senzor s názvem CORRLOG. Pro kontrolu polutantů byl vyhotoven

druhý senzor s názvem EWO („Early Warning Organic“), který má za úkol sledovat množství SO_2 , NO_2 a O_3 v ovzduší^{11,12}.

- CASSAR byl projekt, který se zabýval reakcí materiálů na mikroklimatické změny. Cílem tohoto projektu bylo měření vnitřních emisí z materiálů a návštěvníků muzeí a sekundární reakce mezi plyny a jejich vedlejší chemické produkty. Také se zaměřili na pozorování reakce suchých pevných částic reagujících s povrchem artefaktů. Během tohoto projektu byl vytvořen nový multifunkční senzor pro monitorování znečišťujících látek v ovzduší. Tento projekt měl zajistit začlenění preventivních konzervačních strategií do běžného provozu¹¹.

2.4 Kontrola osvětlení

Monitorování světla a ultrafialového záření je důležitou součástí péče o artefakty, jelikož fotoindukované změny světlocitlivých artefaktů jsou jedním z hlavních problémů, kterým musí kurátoři a restaurátoři čelit. Úspěšný monitoring chrání sbírky, čímž snižuje potřebu nápravných procedur. V muzeích se osvětlení měří v luxech, což je jednotka intenzity osvětlení. Hladiny osvětlení lze charakterizovat pomocí přístrojů, jako jsou luxmetry či radiometry. Avšak tato zařízení jsou poměrně nákladná, jak jejich pořizovací cena, údržba či placení konkrétního pracovníka. Galerie a muzea se musí rozhodnout, kde se bude světlo sledovat. Odvíjí se to od citlivosti jednotlivých předmětů na světlo a od osvětlení v místnosti. V současné době je nejčastějším způsobem měření světla v galeriích tzv. bodové měření. Nicméně galerie se čím dál častěji obrací na přístroje či senzory, které sledují celkový osvit v daném časovém období, jako jsou například dozimetry, které sledují účinky světla^{6,7,13}.

Účinky světla jsou kumulativní, v úvahu je tedy nutné brát celkový osvit, který na daný objekt dopadl, nestačí znát pouze úroveň osvětlení v místnosti. Na rozdíl od teploty a relativní vlhkosti je poměrně jednoduché úroveň osvětlení ovlivnit¹³.

2.4.1 Přístroje pro bodové měření

Expozimetry, luxmetry či UV-metry jsou měřiče záření, které obsahují fotosenzitivní buňky, které převádí světelnou energii případně UV záření na elektrickou energii, která se pak odečítá ze stupnice nebo je zobrazena digitálně. Tyto přístroje však nejsou příliš přesné při vyhodnocování celkové světelné dávky. Pracují totiž s jednorázovým měření osvětlení, na základě kterého je vypočítána světelná dávka. Přesného vyhodnocení může být dosaženo pouze při kontinuálním měření. Nevýhodou kontinuálních zařízení je jejich cena a náročné vyhodnocení velkého množství dat^{7,13}.

2.4.2 Senzory pro kumulativní měření

Alternativním přístupem jsou dozimetry, které využívají obětní materiál pro sledování poškození. Pracují s předpokladem, že světlo způsobí vyblednutí určitého organického materiálu (barviva) v průběhu času. Na základě porovnání vyblednutí barviva s referencí je možné určit, jak velkou světelnou dávku přilehlý objekt obdržel. Mezi nejznámější dozimetrový systém patří modré vlněné standardy (viz kapitola 2.6.1), které byly vyvinuty pro testování stálosti barviv pro textilie, avšak byly využity i v muzeích. Speciálně pro muzea

a galerie byly vytvořeny dva nové dozimetry s názvem LightCheck (viz kapitola 2.6.2). Výhodou těchto kumulativních senzorů je jejich nízká cena^{7,13}.

2.5 Projekty spojené s monitoringem světla

2.5.1 Projekt LiDO – Light Dosimeter for Monitoring Cultural Heritage

Tento projekt byl koncipován kvůli potřebě vytvořit citlivější dozimetr, se kterým by se dobře manipulovalo, byl by robustní, nenákladný, kumulativní a měl široké pole použití v oblasti kulturního dědictví. Projekt zahrnoval dvě oblasti výzkumu. První oblast zajišťovala výběr vhodné kombinace barviv, maticí, substrátů a jejich reakce na různé úrovně osvětlení, teplotu, relativní vlhkost a vlnovou délku v laboratorním měřítku. Z laboratoře byl experiment přesunut do vybraných muzeí v Londýně, Paříži, Berlíně, Florencii a Praze. Druhá oblast se zabývala vývojem standardizované metody příprav a kontrol kvality světelných dozimetrů, který byl následně uveden na trh pod názvem LightCheck® (viz kapitola 2.6.2). Výsledným produktem projektu LiDO byly dva typy světelných dozimetrů, které by měly poskytnout včasné varování o poškození artefaktu, tedy měly by monitorovat citlivé materiály (textil, fotografický tisk, akvarely a jiné). Vklad do tohoto projektu byl 1,3 mil. €. Projekt LiDO probíhal v letech 2000–2004 a tým, pracující na tomto projektu byl složen ze sedmi partnerů z pěti zemí. Tyto světelné dozimetry jsou desetkrát (LightCheck Ultra) a dvakrát (LightCheck Sensitive) tak citlivější jak modrý vlněný standard č. 1^{6,14}.

2.5.2 ELDONET – The European Light Dosimeter Network

ELDONET je síť tříkanálových dozimetrů na více jak čtyřiceti stanicích ve více jak dvaceti zemích na pěti kontinentech, které monitorují sluneční záření v oblasti UV-A, UV-B a PAR (fotosynteticky aktivní záření, v rozmezí 400–700 nm). Tento projekt slouží ke krátkodobému i dlouhodobému sledování změn ve světelném klimatu. Stanice se nacházejí v různých zeměpisných šířkách a délkách na severní i jižní polokouli, které byly vybrány pro dlouhodobé monitorování slunečního záření. Monitorování světla probíhá již více jak deset let. Maximální radiace v jasných dnech je v důsledku závislosti úhlu slunečního záření, místních klimatických a atmosférických podmínkách a ročního období různá. Sluneční záření je základním předpokladem pro život na Zemi a z toho důvodu je zapotřebí jej monitorovat. Pod 280 nm se nachází oblast UV-C, které nehraje žádnou roli pro život na zemi, jelikož je zcela absorbováno kyslíkem a ozonem v atmosféře. UV-B se nachází v rozsahu 280–315 nm a z velké části je absorbováno atmosférou, asi 7,3 % se dostává na zemský povrch. Vědci mají obavy ze zvyšující se intenzity UV-B záření, která může mít vliv na bioty, zvyšování počtu pacientů s rakovinou kůže, šedým zákallem a úbytkem planktonu, což by mohlo vést ke změnám v potravním řetězci. Dávky UV-B jsou ovlivněny tloušťkou ozonové vrstvy. Asi 25,5 % UV-A se dostane na zemský povrch. Viditelné záření v rozmezí 400–700 nm dopadá asi v 89,3 % na zem. K monitorování jsou využívány širokopásové nástroje, které pokrývají širokou škálu vlnových délek, avšak pro tyto účely byly vyvinuty další dva typy nástrojů. Prvním jsou spektrometry, které skenují sluneční emisní spektrum v různých intervalech vlnových délek, aby spektrálně určily ozáření. Druhým typem jsou filtrační dozimetry, které mohou sledovat úzké či naopak široké pásy vlnových délek v průběhu času. Pro určení

změn indukovaných UV zářením byly vyvinuty chemické a biologické dozimetry. Zařízení jsou v průběhu let vylepšovány a kalibrovány. Nejistota měření je 8 % pro UV-B a 0,4 % pro UV-A a PAR. Ukládání dat z jednotlivých stanic je přístupné veřejnosti. V měření existují odchylky, které jsou způsobené často vysokou koncentrací aerosolů, kdy kvůli Rayleighovu rozptylu aerosoly způsobují větší rozptyl kratších vlnových délek. Získané údaje jsou pak využívány pro získání informací o měnícím se světelném klimatu a vývoji stratosférického ozonu¹⁵⁻¹⁷.

2.6 Nabídka trhu

Kurátoři v muzeích a galeriích se snaží vystavovat své kolekce co možná nejatraktivnějším způsobem, přičemž se snaží zachovat umělecká díla pro další generace. Umělecká díla podléhají zkáze vlivem prostředí, především v důsledku faktorů, jako je UV záření, viditelné světlo, teplota, relativní vlhkost, atmosférické plyny a znečišťující látky, které jsou zodpovědné za jejich stárnutí. Vzhledem k tomu, že podmínky se mohou měnit, je k tomuto měření vhodné používat dozimetry, které reagují na vlivy prostředí stejně jako exponáty. Na rozdíl od teploty a relativní vlhkosti je poměrně jednoduché ovlivnit světelné podmínky. Světlo je nezbytnou součástí vystavování uměleckých děl. S výjimkou katastrof jako jsou požáry nebo povodně, je světlo nejvíce zákeřnou příčinou poškození. Umělé nebo přirozené světlo způsobuje změny barvy v důsledku fotooxidace nebo fotoredukce, přičemž dochází k absorpci fotonů a tím tak k nevratným změnám jako je změna barvy, vyblednutí nebo zkřehnutí historického materiálu. Blednutí uměleckých děl je jedním z nejvíce viditelných dopadů prostředí. Záznam spektra před a po světelné expozici umožňuje získat informace o indukovaných chemických změnách, ale také měření potencionálních škod. Spíše než omezení doby expozice pro každý objekt, je důležité sledovat světelné podmínky. Nepřetržité měření je drahé, a proto se využívá pouze pro extrémně drahocenné předměty^{7,14,18}.

2.6.1 Modré vlněné standardy

Modré vlněné standardy (BWS) byly oficiálně přijaty jako materiály pro vyhodnocení fotoindukované změny. Skládají se ze sady vzorků vlny, které postupně a nevratně světlají, pokud jsou vystaveny světlu. Jednotlivé vzorky jsou napuštěny vždy různým modrým barvivem citlivým na světlo, aby se dalo určit rychlost vyblednutí. Jelikož jsou vzorky vystaveny světelným podmínkám včetně vlivu životního prostředí, jsou optimálním převodníkem pro měření osvětlení¹⁹.

BWS jsou užívané přednostně pro textilie, avšak jsou využívány i v muzejnictví. Standardy jsou vlněné tkaniny obarvené modrými barvivy s odlišným stupněm stálosti na světle. BWS se označují číselnou řadou 1–8. Velmi nízkou stálobarevnost na světle má stupeň 1, naopak velmi vysokou světlostálost má stupeň 8. Každý standard s vyšším číslem je přibližně dvakrát tak stálý než předešlý standard. Barevné změny jsou úměrné dávce osvitu, což je zaznamenáno v tabulce (Tabulka 4). Avšak v nedávné době byl zhotoven přístroj využívající BWS pro sledování osvětlení v muzejním prostředí. Tento přístroj měří kontinuálně barevnou změnu na standardech pomocí miniaturizovaného spektrofotometru v optickém vlákne. Modré vlněné standardy jsou umístěny do otočného disku, který se v krocích otáčí. Spektra jsou měřena jak

na standardech vystavených světlu, tak na standardech ukrytých ve tmě. Přístroj využívá Spectralon pro kalibraci. Pokud dojde k osvětlení většímu jak 1,6 klx·den (s ohledem na 200 lx po dobu 8 hodin), dojde k varování personálu před možným poškozením artefaktů. Tento přístroj je však prozatím poměrně velký a neestetický, jelikož je ve vývojové fázi, avšak v prozatímních testech se ukázal jako velice spolehlivý ^{3,19}.

Tabulka 4 – Tabulka číselné řady modrých vlněných standardů

Stupeň stálosti standardu	Použité barvivo	Barvivo – označení podle Colour Index	Změna barvy [Mlx·h]
1	Acilan Brilliant Blue FFR (Bayer)	CI Acid Blue 104	0,4
2	Acilan Brilliant Blue FFB (Bayer)	CI Acid Blue 109	1,3
3	Supranolcyanin 6B (Bayer) Brilliantcyanin 6B (Ciba) Coomassie Brilliant Blue R (ICI)	CI Acid Blue 83	3,6
4	Supramin Blue EG (Bayer)	CI Acid Blue 121	10
5	Solvay Blue RN (ICI) nebo Acilan	CI Acid Blue 47	32
6	Alizarine Licht Blue 4 GL (Sandos)	CI Acid Blue 23	100
7	Solodon Blue 4BC, prášek (ICI) Indigozol 04B (Durand) Anthrazol 04B (Hoescht)	CI Solubilized Vat Blue 5	300
8	Indigozol Blue AGG (Durand) Anthrazol AGG (Hoescht)	CI Solubilized Vat Blue 8	900

Změna nastávající u materiálů působením světla může být změnou odstínu, změnou brilance (světlosti) nebo jejich kombinací. Hodnocení je založeno na velikosti rozdílu mezi vzorkem a referenční částí (Obrázek 5). Zásadní nevýhodou BWS je fakt, že pokrývají pouze vyšší úroveň osvětlení. Použití BWS v muzeích je tedy značně omezeno a pro sledování nízké úrovně je nevyužitelné ^{3,14,20}.



Obrázek 5 – Modré vlněné standardy – před a po expozici ²¹

2.6.2 LightCheck

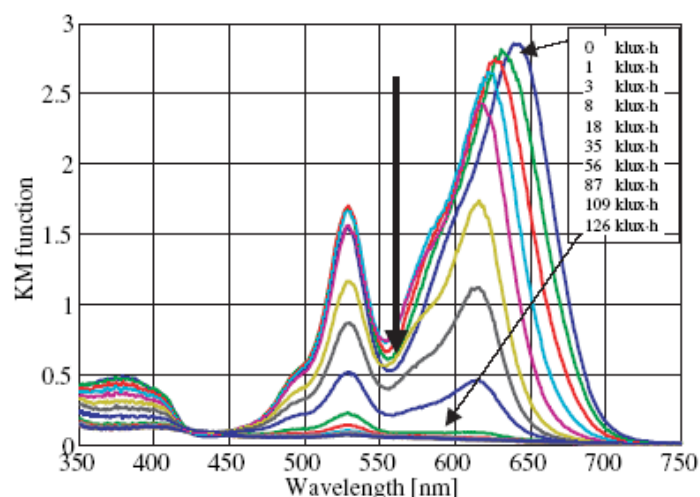
Dnes se ukazuje, že modré vlněné standardy nejsou dostatečně citlivé pro použití ve výstavních sálech, kde mají být vystaveny velmi ohrožené exponáty, protože barevné změny jsou u stupně č. 1 zaznamenány až při 250 klx·h. V těchto případech je třeba užít citlivější dozimetry, které zaznamenají barevnou změnu za kratší dobu a při menší intenzitě osvětlení než BWS. LightCheck je nový systém včasného varování pro preventivní konzervaci, který umožňuje vyhodnotit množství světla, které artefakt během vystavování přijal. Konkrétně byly vytvořeny dva nové dozimetry – LightCheck Ultra (LCU) a LightCheck Sensitive (LCS) ¹⁴.

Tyto nové dozimetry pracují na principu, že jejich reakce nám poskytne informaci o možném poškození exponátů. Reakce je podstatně rychlejší, jak u daného artefaktu, proto tyto senzory mohou být využity jako systém včasného varování. U těchto zařízení je velice důležité, aby byla jejich reakce nejenom rychlá, ale také dobře měřitelná, a to dle jednoduchého vizuálního posouzení, bez speciálního měřicího zařízení. Princip těchto dozimetrů spočívá v barevné změně světlocitlivých látek (aktinometry). Tato změna barevnosti je velmi výrazná a dochází k ní po absorpci definovaného množství světelného záření. Dobře indikovatelná barevná změna signalizuje překročení určité bezpečné dávky ozáření pro jednotlivé artefakty. Vyhodnocení je jednoduché a je podobné jako např. u lakmusových papírků – aktuální barevnost dozimetru se jednoduše porovná s přiloženou referenční škálou. Každému odstínu je přiřazena příslušná dávka světla, kterou dozimetr absorboval a která příslušnou barvu způsobila. Výhodou LightChecku jsou malé rozměry, diskrétnost zařízení, které nenarušuje výstavu po estetické stránce, jednoduchá obsluha a nezávislost na elektrické energii a s tím spojená nenákladnost. Jedná se o kumulativní dozimetry, které jsou schopny jednorázově registrovat dávky světla v delším časovém horizontu.

LightCheck Sensitive byl navržen pro monitorování světelných podmínek u více odolných artefaktů na světlo, jako jsou temperové malby, olejomalby, slonovina a další. Užívá jako podkladovou vrstvu mikroskopické sklíčko, na kterém je v heteropolysiloxanové matici nanесena vrstva modrého barviva. Tento typ je navržen pro expozici po dobu čtyř a více týdnů pro muzejní a galerijní interiéry s denním i umělým světlem. K barevnému přechodu dochází při osvětlení od 60 do 400 klx·h, je tedy určen pro odolnější objekty.

LightCheck Ultra byl navržen pro vysoce fotocitlivé artefakty jako jsou fotografie, vodové malby, textilie a jiné. LCU se skládá z tří hlavních komponent, které byly pečlivě vybírány, ze dvou barviv, matrice a podkladu. K vytvoření tohoto dozimetru bylo vybráno modré barvivo, kterým je Toluidinová modř O (index barvy č. 52040), a červené barvivo, kterým je Eosin 225 (vycházející z Eosinu Y, barevný index č. 45380). Barviva pak byla rozpouštěna samostatně ve vodě. Během hledání vhodné matrice pro barviva testovali polyvinylalkohol a polyvinylacetát. Nakonec byl využit polyvinylacetát, jelikož se výzkumníkům s touto látkou pracovalo lépe. Kompozice byla následně testována na dvou různých podkladech. Byl testován vysoce lesklý nesavý papír z bělené sulfátové buničiny (pod komerčním názvem Bristol) a pryskyřicí potahovaný fotografický papír Multigrade IV FB laminovaný s polyethylenovým lakem na rubové straně, která byla určena pro nátěry. Po mnohých testech byl vybrán fotografický papír, jelikož na tomto podkladu probíhala reakce rychleji. Na Bristolu reakce probíhala pomaleji, jelikož barviva byla absorbována celulózou. Do finální kompozice bylo přidáno změkčovadlo a aniontové povrchově aktivní látky, které dohromady zvětšily barevný rozsah. Vrstvy byly nanášeny v laboratoři pomocí spin-coatingu (o tloušťce $100 \pm 5 \mu\text{m}$) a následně byly sušeny ve tmě po dobu čtyř dní. Příprava vrstev ve velkém měřítku byla prováděna pomocí bar-coatingu. Po náročné optimalizaci bylo dosaženo barevného přechodu z modré do růžové. K tomuto přechodu docházelo již při nízkých hodnotách osvitů a to od 5 do 120 klx·h, proto je tento typ vhodný pro sledování velmi citlivých exponátů na světlo. Díky takto vysoké citlivosti je možné sledovat oblast velmi nízkých světelných expozič^{14,22,23}. Tento dozimetr a barevnou škálu můžeme vidět na obrázku (Obrázek 7).

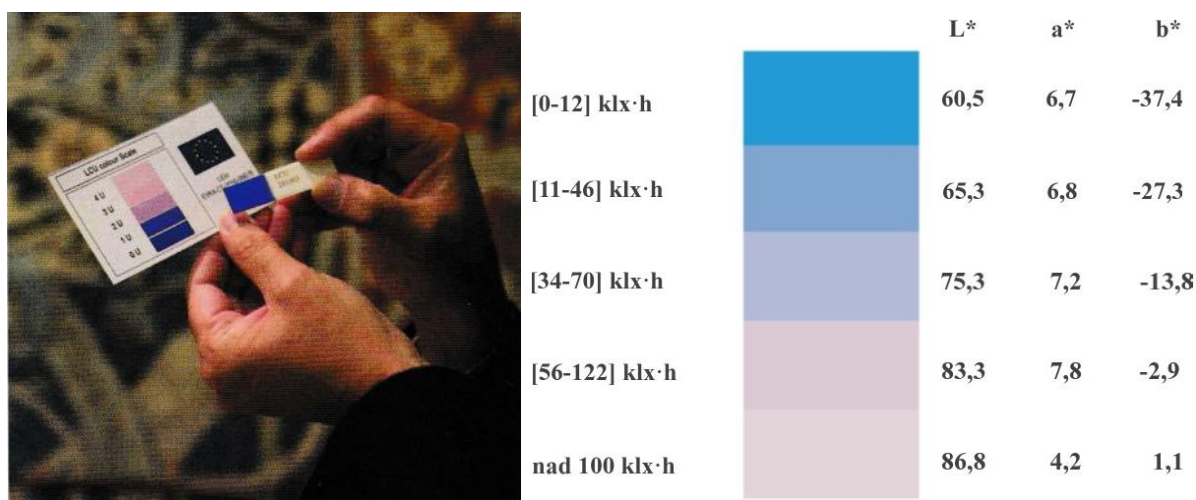
Po nalezení hlavních složek byly různé formulace testovány. Byly provedeny testy na světelné stárnutí. Na počátku testování exponovali vzorky s velmi vysokou intenzitou osvětlení po krátký expoziční čas, aby získali představu o vhodnosti dané formulace. V další fázi testování vzorky exponovali se střední intenzitou osvětlení a dlouhými expozičními časy, což mělo simulovat reálné podmínky. Komora světelného stárnutí měla hlídané podmínky (23 °C, 50 % relativní vlhkost). V takovýchto podmínkách byl uskutečněn i reciproční test, který byl proveden s intenzitou osvětlení 100, 300, 500 lx (Obrázek 6). Kromě testu na světlo provedli test na teplotu a relativní vlhkost. Zjistili, že se LCU s vyšší teplotou rychleji odbarvuje. Naopak relativní vlhkost neměla na změnu barvy dozimetru žádný vliv. Další test byl proveden v bezkyslíkatém prostředí. Tento test byl uskutečněn z toho důvodu, že některé artefakty mohou být vystavovány pouze v bezkyslíkatém prostředí. Dozimetr byl uzavřen v transparentním obalu bez přístupu kyslíku. Bylo zjištěno, že v takovémto prostředí docházelo k rychlejší reakci jak na vzduchu. A jeden z posledních testů, který provedli, byl test na NO₂ a SO₂. Zjistili, že při extrémní koncentraci NO₂ dochází k rychlejším barevným změnám, naopak vysoká koncentrace SO₂ neměla téměř žádný vliv. Vzhledem k tomu, že tyto plyny by musely být ve velmi vysoké koncentraci, rozhodli se tento efekt zanedbat²³.



Obrázek 6 – Reflektanční spektra LCU v kontrolovaných podmínkách (intenzita osvětlení 100 lx, teplota 23 °C, relativní vlhkost 50 %) ²⁴

Paralelně s těmito testy probíhalo testování v reálném prostředí, a to ve vybraných muzeích v pěti různých zemích. Na rozdíl od laboratorních pokusů, v muzeích se střídají podmínky. Střídá se den a noc, mění se mikroklima (teplota, vlhkost) a polutanty. To vše hraje významnou roli, což může vést k urychlení reakcí. Podmínky jsou u citlivějších kolekcí přísněji hlídány. Referenční barevná stupnice o pěti krocích byla následně sestavena za vyhodnocení všech provedených testů. Rozsah osvitů byl přiřazen každému kroku a byl definován tak, aby se minimální a maximální hodnoty osvitů částečně překrývaly, což by mělo v praxi pomoci určit mezilehlé odstíny a jsou vyjádřeny v klx·h ^{7,12,23}.

Po těchto testech bylo zjištěno, že LightCheck je velice citlivý dozimetr, který však může být používán pouze v kyslíkatém kontrolovaném prostředí, protože při vyšších světelných dávkách jak 500 lx a v bezkyslíkatém prostředí selhává. LCU a LCS byly navrženy jako komplementární senzory se zaměřením na středně-nízkou až velmi-nízkou expoziční úroveň osvětlení, ve které BWS č. 1 selhává. ²³



Obrázek 7 – LightCheck Ultra, referenční barevná stupnice ²³

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software

3.1.1 Použité chemikálie

- Červené barvivo
- Modré barvivo
- Kalibrační činidlo BAC
- Roztok polymeru B
- Roztok polymeru D
- Lak CH
- Ethanol
- Kalibrační činidlo F
- Kyselina benzoová
- Kyselina citronová
- Kyselina chlorovodíková
- Hydroxid sodný

3.1.2 Použité laboratorní vybavení

- Laboratorní sklo
- Ultrazvuk – Ultrasonic compact cleaner PS 02000A
- Analytické digitální váhy Sartorius Entris 224I – 1S
- Automatický aplikátor filmu TQC
- Mayerova tyč (50 μm)
- Bakerovo pravítko
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o.
- Centrifuga – Hettich EBA 30
- Míchačka magnetická s ohřevem MM-7, Lavat
- Spektrofotometr Eye-One Pro
- Radiometr X1-1 Optometer
- LED svítidla Philips (2700 K, 4000 K), 6 W, 470 lm

3.1.3 Použitý software

- Adobe Photoshop CS2, verze 9.0

- Key Wizard, Gretag Macbeth
- Microsoft Excel
- Microsoft Word
- Origin 7,5

3.2 Příprava kompozic

3.2.1 Kompozice s roztokem polymeru D

3.2.1.1 Příprava zásobních vodných roztoků barviv

Byl připraven nasycený vodný roztok modrého barviva. Do 40 ml vody bylo postupně přidáváno modré barvivo, dokud se nepřestalo rozpouštět. Vodný roztok byl ultrazvukován po dobu 2 minut z důvodu ujištění se, že se jedná o nasycený roztok. Následně byl tento roztok odstředěn 10 min při 5000 ot./min.

Nasycený vodný roztok červeného barviva nebylo možné vytvořit, a to ze dvou hlavních důvodů. Barvivo bylo příliš rozpustné, tedy spotřeba chemikálie by byla příliš vysoká. Barvivo obsahovalo cizí částice, kvůli kterým nebylo možné následně nanesené vrstvy měřit. Proto byl vytvořen nenasyčený vodný roztok. Do 5 ml vody bylo přidáno 0,0378 g červeného barviva. Nově připravený roztok byl důkladně promíchán a následně vložen na 2 minuty do ultrazvuku.

Pozn.: Takto připravené zásobní roztoky byly použity pro všechny experimenty s roztokem polymeru D. V dalších částech bakalářské práce se modrým a červeným barvivem (ve spojitosti s roztokem polymeru D) miní vždy vodný roztok těchto barviv.

3.2.1.2 Příprava vzorku bez úpravy pH

Byl připraven vzorek složený ze dvou různých směsí, kdy v jedné se nacházelo modré barvivo a v druhé červené. Složení vzorku je uvedeno v tabulce (Tabulka 5).

Tabulka 5 – Navážená množství chemikálií

	Modré barvivo [g]	Červené barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]	Roztok polymeru D [g]	Voda [ml]
1	-	0,3080	0,0286	10,8	1,0
	0,3368	-	0,0284	10,8	1,0

Do kádinky byl nejdříve navážen roztok polymeru D. Na plastovou lodičku bylo naváženo kalibrační činidlo BAC. Následně bylo kalibrační činidlo BAC smícháno s roztokem polymeru D v kádince pomocí skleněné tyčinky. Po dokonalém smíchání bylo přímo do roztoku naváženo červené barvivo na analytických vahách. Po důkladném promíchání za pomoci ultrazvuku a skleněné tyčinky byl připravený roztok ponechán ve tmě, dokud nebyl připraven druhý roztok s modrým barvivem. Roztok s modrým barvivem byl připravován identickým způsobem jako roztok s červeným barvivem.

3.2.1.3 Příprava vzorků s úpravou pH

Bylo připraveno pět vzorků složených vždy ze dvou různých směsí, kdy v jedné se vždy nacházelo modré barvivo a ve druhé červené. Rozdíl mezi těmito vzorky byla množství 2% NaOH. Navážená množství jsou uvedena v tabulce (Tabulka 6).

Tabulka 6 – Navážená množství chemikálií

	Modré barvivo [g]	Červené barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]	Roztok polymeru D [g]	2% NaOH [μl]	Voda [μl]
1	-	0,3058	0,0278	10,9	950	50
	0,3053	-	0,0283	10,9	950	50
2	-	0,3114	0,0283	10,9	500	500
	0,3109	-	0,0282	10,9	500	500
3	-	0,3008	0,0280	10,9	250	750
	0,3028	-	0,0280	10,9	250	750
4	-	0,3125	0,0278	10,9	125	875
	0,3102	-	0,0278	10,9	125	875
5	-	0,3098	0,0281	10,9	63	937
	0,3062	-	0,0280	10,9	63	937

Do kádinky byl nejdříve navážen roztok polymeru D. Na plastovou lodičku bylo naváženo kalibrační činidlo BAC. Vzhledem k velice malému navažovanému množství kalibračního činidla BAC byla snaha navažovat 0,028 g. Následně bylo kalibrační činidlo BAC smícháno s roztokem polymeru D v kádince pomocí skleněné tyčinky. Po dokonalém smíchání byl přidán pomocí mikropipety 2% NaOH a voda a opět byl roztok promíchán. Nakonec bylo přímo do roztoku naváženo červené barvivo na analytických vahách. Po důkladném promíchání za pomoci ultrazvuku a skleněné tyčinky byl připravený roztok ponechán ve tmě, dokud nebyl připraven druhý roztok s modrým barvivem. Roztok s modrým barvivem byl připravován identickým způsobem jako roztok s červeným barvivem.

3.2.2 Kompozice s lakem CH

3.2.2.1 Příprava zásobních bezvodých roztoků barviv, kalibračního činidla F a kalibračního činidla BAC

Roztok modrého barviva v ethanolu byl připravován tak, aby opět vznikl nasycený roztok. Vzhledem k tomu, že rozpustnost barviv se s teplotou mění, bylo stanoveno takové množství modrého barviva, aby byl roztok mírně přesycený. Do 20 ml ethanolu bylo přidáno 0,0501 g modrého barviva. Barvivo bylo důkladně smícháno s ethanolem za použití ultrazvuku. Před každým použitím byl roztok promíchán.

Nasycený roztok červeného barviva nebylo možné připravit z důvodu přílišné rozpustnosti a přítomnosti cizí částic, proto byl připravován nenasycený roztok. Do 20 ml ethanolu bylo

přidáno 0,0504 g červeného barviva. Nově připravený roztok byl důkladně promíchán a následně vložen na 2 minuty do ultrazvuku, dokud nevznikl homogenní roztok.

Zásobní roztok kalibračního činidla F byl připravován z toho důvodu, že koncentrované kalibrační činidlo F ovlivňovalo příliš pH. Jelikož cílem bylo určení optimálního pH, bylo třeba připravit zředěný roztok. Před přípravou zásobního roztoku bylo nejdříve testováno, jak velký přídavek kalibračního činidla F se blíží tomu optimálnímu. Roztok byl připraven smísením 0,1044 g kalibračního činidla F a 2 ml ethanolu. Nově připravený roztok byl důkladně promíchán.

Zásobní roztok kalibračního činidla BAC byl připravován, aby se docílilo lepší přesnosti během navažování nových kompozic. Roztok byl připraven smícháním 0,4004 g kalibračního činidla BAC a 1 ml ethanolu. Takto připravený roztok byl důkladně promíchán a vložen na 2 minuty do ultrazvuku, aby vznikl homogenní roztok.

Pozn.: Takto připravené zásobní roztoky byly použity pro všechny experimenty s lakem CH. V dalších částech bakalářské práce se modrým, červeným barvivem, kalibračním činidlem F a kalibračním činidlem BAC (ve spojitosti s lakem CH) miní vždy bezvodý zásobní roztok, pokud není řečeno jinak.

3.2.2.2 Příprava vzorků bez úpravy pH

Bylo připraveno pět kompozice s různým poměrem červeného a modrého barviva. Jedna kompozice byla připravena s nižším obsahem laku CH. Na rozdíl od experimentů ve vodném prostředí, kompozice byly připravovány smísením obou barviv v laku CH. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce (Tabulka 7).

Tabulka 7 – Navážená množství chemikálií

	Lak CH [g]	Červené barvivo [g]	Modré barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]
1	6,0050	0,8003	0,8004	0,0328
2	6,0011	0,8000	1,0666	0,0327
3	6,0048	0,8009	1,3441	0,0322
4	6,0042	1,0675	0,8009	0,0332
5	6,0012	1,3465	0,8009	0,0330
6	5,0019	0,8006	0,8006	0,0332

Do kádinky byl vždy navážen lak CH. Do stejné kádinky bylo postupně váženo červené barvivo, modré barvivo a kalibrační činidlo BAC ze zásobních bezvodých roztoků. Připravený roztok byl pořádně smíchán pomocí skleněné tyčinky a uzavřen parafilmem a ponechán ve tmě do následujícího dne.

3.2.2.3 Příprava vzorků s úpravou pH

Bylo připraveno šest kompozic s různým obsahem kalibračního činidla F. Kompozice byly připravovány obdobným způsobem jako vzorky bez úpravy pH s lakem CH. Nejdříve byl

do kádinky navážen lak CH, do kterého bylo následně váženo červené a modré barvivo. Ze zásobního roztoku kalibračního činidla BAC bylo dávkováno stále stejné množství. Ze zásobního roztoku kalibračního činidla F bylo pipetováno různé množství, abychom docílili jemných úprav pH. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce (Tabulka 8). Po přípravě celých roztoků a důkladném promíchání, byly vzorky uzavřeny parafilmem a ponechány do následujícího dne ve tmě.

Tabulka 8 – Navážená množství chemikálií

	Lak CH [g]	Červené barvivo [g]	Modré barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]	Kalibrační činidlo F [g]
1	6,0023	0,8010	0,8011	0,0326	0,0715
2	6,0036	0,8009	0,8000	0,0322	0,0887
3	6,0016	0,8000	0,8000	0,0328	0,1110
4	6,0035	0,8000	0,8006	0,0323	0,1315
5	6,0028	0,8000	0,8006	0,0328	0,1525
6	6,0016	0,8003	0,8005	0,0320	0,1728

3.2.3 Kompozice s roztokem polymeru B

3.2.3.1 Příprava zásobních bezvodých roztoků barviv, kalibračního činidla BAC, roztoku polymeru B, HCl a kyseliny benzoové

Zásobní roztoky bezvodých roztoků barviv a kalibračního činidla BAC byly připravovány identickým způsobem jako v experimentech s lakem CH.

Roztok polymeru B byl připravován tak, že polymer B v suchém stavu byl navážen na analytických vahách tak, aby výsledný roztok byl 4%. Navážené množství bylo postupně přidáváno do ethanolu za stálého míchání a mírného zahřívání na magnetické míchačce s ohřevem, dokud se nevytvořil čirý roztok. Následně byl roztok volně ponechán, dokud nedosáhl laboratorní teploty. Takto připravený roztok polymeru B byl dále využíván při přípravě vzorků.

Zásobní roztok kyseliny citronové byl připravován tak, že do skleněné uzavíratelné nádoby bylo naváženo 0,1010 g koncentrované kyseliny citronové. Následně byl do téže nádoby pipetován 1 ml ethanolu. Kyselina citronová byla v ethanolu rozpuštěna za pomoci ultrazvuku.

Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven tak, že do skleněné uzavíratelné nádoby bylo naváženo 0,1197 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Následně bylo do téže nádoby pipetováno 10 ml ethanolu. Obě složky byly důkladně promíchány za pomoci ultrazvuku a třepání uzavřené nádoby.

Zásobní roztok kyseliny benzoové byl připravován tak, že do skleněné uzavíratelné nádoby bylo naváženo 0,2019 g kyseliny benzoové. Do téže nádoby byly pipetovány 2 ml ethanolu. Kyselina benzoová byla rozpuštěna v ethanolu za pomoci ultrazvuku.

Pozn.: Takto připravené zásobní roztoky byly použity pro všechny experimenty. V dalších částech bakalářské práce se modrým, červeným barvivem, kalibračním činidlem BAC, kyselinou chlorovodíkovou, kyselinou citronovou a kyselinou benzoovou miní vždy bezvodý zásobní roztok, pokud není řečeno jinak.

3.2.3.2 Příprava vzorků bez úpravy pH

Tři kompozice bez úpravy pH byly připraveny s různými poměry červeného a modrého barviva. Na rozdíl od experimentů ve vodném prostředí, kompozice byly připravovány smísením obou barviv v roztoku polymeru B. Do kádinky byl navážen připravený roztok polymeru B. Do stejné kádinky bylo postupně váženo červené barvivo, modré barvivo a kalibrační činidlo BAC ze zásobních roztoků. Připravený roztok byl pořádně promíchán pomocí skleněné tyčinky a uzavřen parafilmem a ponechán ve tmě do následujícího dne. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce (Tabulka 9).

Tabulka 9 – Navážená množství chemikálií

	Roztok polymeru B [g]	Červené barvivo [g]	Modré barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]
1	6,0	0,8001	0,8002	0,0328
2	6,0	0,6045	0,8005	0,0330
3	6,0	0,8052	0,6022	0,0327

3.2.3.3 Příprava vzorků s úpravou pH

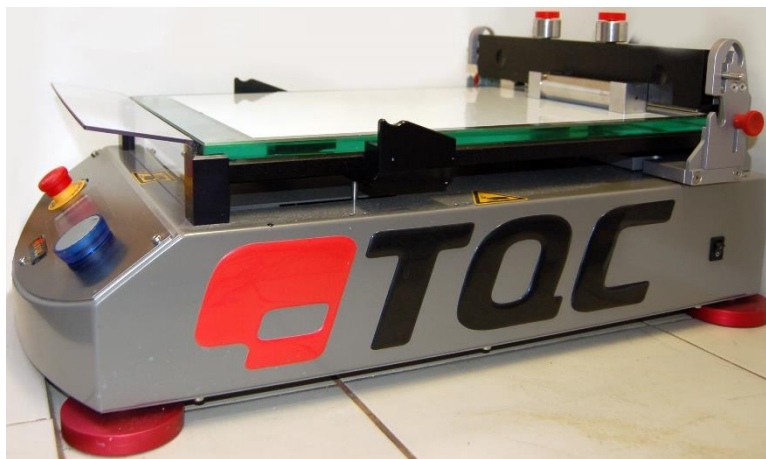
Kompozice byly připravovány obdobným způsobem jako vzorky bez úpravy pH s roztokem polymeru B. Do kádinky byl navážen roztok polymeru B, do kterého bylo postupně váženo červené barvivo, modré barvivo, kalibrační činidlo BAC, kyselina citronová ze zásobních roztoků. Aby bylo docíleno úprav pH, bylo měněno množství dávkované kyseliny citronové. Složení vzorků je uvedeno v tabulce (Tabulka 10). Po navážení všech komponent byl roztok důkladně promíchán za pomoci skleněné tyčinky. Následně byly kádinky s připravenými vzorky uzavřeny parafilmem a ponechány do následujícího dne ve tmě.

Tabulka 10 – Navážená množství chemikálií

	Roztok polymeru B [g]	Červené barvivo [g]	Modré barvivo [g]	Kalibrační činidlo BAC [g]	Kyselina citronová [g]
1	3,0020	0,4001	0,4002	0,0346	0,0323
2	3,0012	0,4017	0,4006	0,0342	0,0928
3	3,0022	0,4005	0,4011	0,0349	0,1500
4	3,0012	0,4000	0,4007	0,0348	0,2001
5	3,0023	0,4005	0,4018	0,0344	0,2408

3.2.4 Nanášení vrstev

Po přípravě roztoků byla pomocí řezačky uříznuta bílá PET tisková fólie o tloušťce 50 μm , která byla následně uchycena do automatického aplikátoru filmu TQC (Obrázek 8). Automatický aplikátor filmu TQC zajišťuje přesné a rovnoměrné nanesení filmu, jehož další předností je vynikající opakovatelnost. Na tomto přístroji je možné předem nastavit velikost nanášené plochy a rychlost nanášení vrstev. Automatický aplikátor filmu TQC podporuje dvě možnosti nanášení vrstev, a to pomocí Mayerovy tyče nebo Bakerova natahovacího pravítka. Obě tyto varianty byly využity při přípravě vrstev.



Obrázek 8 – Automatický aplikátor filmu TQC

3.2.4.1 Mayerova tyč

Mayerova tyč (Obrázek 9) je vyrobena z nerezové oceli, na které je pevně navinut drát o daném průměru. Průměr drátu určuje tloušťku nanášené vrstvy. Při nanášení vrstev touto technikou je Mayerova tyč uchycena do automatického aplikátoru filmu TQC. Před tyč je nanesen roztok připravené kompozice. Po spuštění automatického nanášení vrstvy roztok kompozice prochází drážkami mezi dráty a za tyčí se tak tvoří pruhy. Pruhy se však díky povrchovému napětí spojí a vytvoří tak jednolitý hladký povrch. Touto technikou je možné nanášet kompozice, které mají nižší viskozitu.

Pomocí Mayerovy tyče byly nanášeny kompozice s roztokem polymeru D. Konkrétně byla využívána Mayerova tyč s průměrem navinutého drátu 50 μm . Vzhledem k tomu, že experimentu s roztokem polymeru D bylo potřeba připravovat kompozice s barvivy odděleně, byly nanášeny dvě vrstvy přes sebe. Nejdříve byla na fólii nanesena vrstva s červeným barvivem, která byla následně umístěna na tvrdou podložku, se kterou byla vložena do sušárny, kde byla sušena na 100 °C po dobu 3 minut. Po usušení byla folie s vrstvou s červeným barvivem opět uchycena do automatického aplikátoru filmu TQC, do kterého byla opět umístěna Mayerova tyč s průměrem navinutého drátu 50 μm . Před tyč byl nanesen roztok s modrým barvivem. Po nanesení nové vrstvy přes předchozí vrstvu, byla fólie s vrstvami opět sušena na 100 °C po dobu 3 minut. Po usušení byla fólie s vrstvami uchovávána ve tmě.

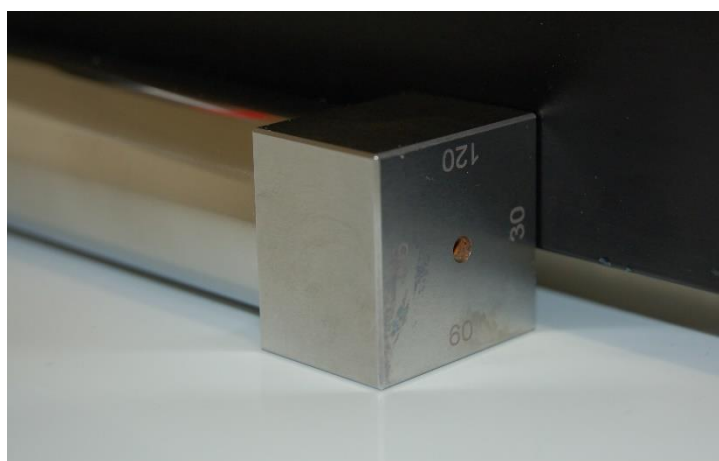


Obrázek 9 – Mayerova tyč uchycená v automatickém aplikátoru filmu TQC

3.2.4.2 Bakerovo natahovací pravítko

Bakerovo natahovací pravítko (Obrázek 10) je vyrobeno z nerezové oceli. Je tvořeno válcovým aplikátorem s čtvercovými aplikačními stěnami o definované tloušťce. Otáčení pravítka o 90° je možné měnit tloušťku nanášených vrstev. Při nanášení vrstev touto technikou je Bakerovo natahovací pravítko umístěno před automatický aplikátor. Před válcový aplikátor pravítka je nanesen roztok připravené kompozice tak, aby nepodtekl pod čtvercové aplikační stěny. Po spuštění automatického nanášení vrstvy roztok kompozice prochází pod válcovým aplikátorem, a je tak tvořena jednolitá hladká vrstva o dané tloušťce. Touto technikou je možné nanášet kompozice o vyšší viskozitě.

Pomocí Bakerova natahovacího pravítka byly nanášeny kompozice s lakem CH. Konkrétně byly natahovány vrstvy o tloušťce 60, 90 nebo 120 μm . Z každého vzorku byly připraveny vždy dvě vrstvy o dvou různých tloušťkách, které byly sušeny na 100°C po dobu 3 minut v sušárně a dvě vrstvy o dvou rozdílných tloušťkách, které byly sušeny volně na vzduchu. Po usušení byly fólie s vrstvami uchovávány ve tmě.



Obrázek 10 – Bakerovo natahovací pravítko

3.2.5 Měření spekter a expozice

Jelikož barviva po natažení vrstev ještě pracují, bylo potřeba změřit spektra hned po nanesení a usušení, aby se zaznamenal počáteční stav kompozice. Z kompozice byly vystříženy potřebně velké proužky, přičemž vždy byla vybrána taková místa, která byla nejvíce jednolitá. Bylo označeno místo, na kterém se vždy měřila spektra, aby se eliminovala chyba. Pomocí spektrofotometru byla změřena reflektance a souřadnice barvového prostoru – CIE Lab. Data byla ukládána do programu Excel. Na základě získaných souřadnic barvového prostoru (Lab) z každého měření byly vytvářeny barevné stupnice pomocí programu Adobe PhotoShop, které byly následně přikládány k jednotlivým grafům pro lepší vizuální představu. Spektrofotometr byl nastaven pro 2° pozorovatele s osvětlením D50, spektrum bylo měřeno v rozsahu 380–730 nm s krokem 10 nm. Před zahájením měření bylo nutné spektrofotometr nakalibrovat pomocí bílého standardu. Na bílé podložce pak vždy byly měřeny jednotlivé kompozice na vyznačených místech, aby byly sjednoceny podmínky měření. Před i po expozici byla vždy změřena spektra.

Expozice byla prováděna pomocí LED svítidel (Obrázek 3), které byly umístěny v temné komoře. Po rozsvícení LED svítidla byla pomocí radiometru změřena intenzita osvětlení. Požadovaná intenzita osvětlení byla upravována pomocí výšky svítidla nad radiometrem. Čím vzdáleněji bylo svítidlo od radiometru, tím byla menší intenzita osvětlení, a naopak. Po nastavení požadované intenzity, byly vzorky umístěny na víko Petriho misky (z důvodu stejné výšky s čidlem radiometru), která byla opatřena černou látkou, která zabráňovala odrazu a zároveň sjednocovala podmínky měření. Intenzita osvětlení byla nastavena na 500 nebo 5000 lx. Po jednotlivých dávkách byla změřena reflektanční spektra.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

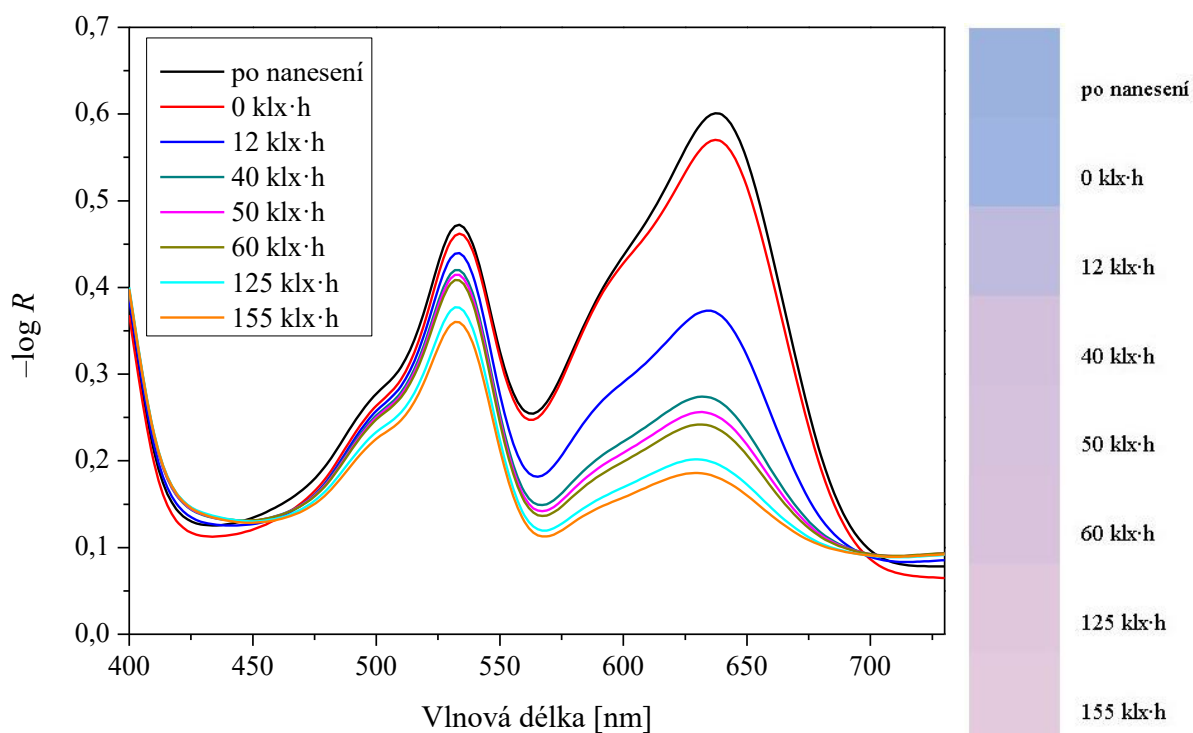
4.1 Vyhodnocení vzorků s roztokem polymeru D

4.1.1 Kompozice bez úpravy pH

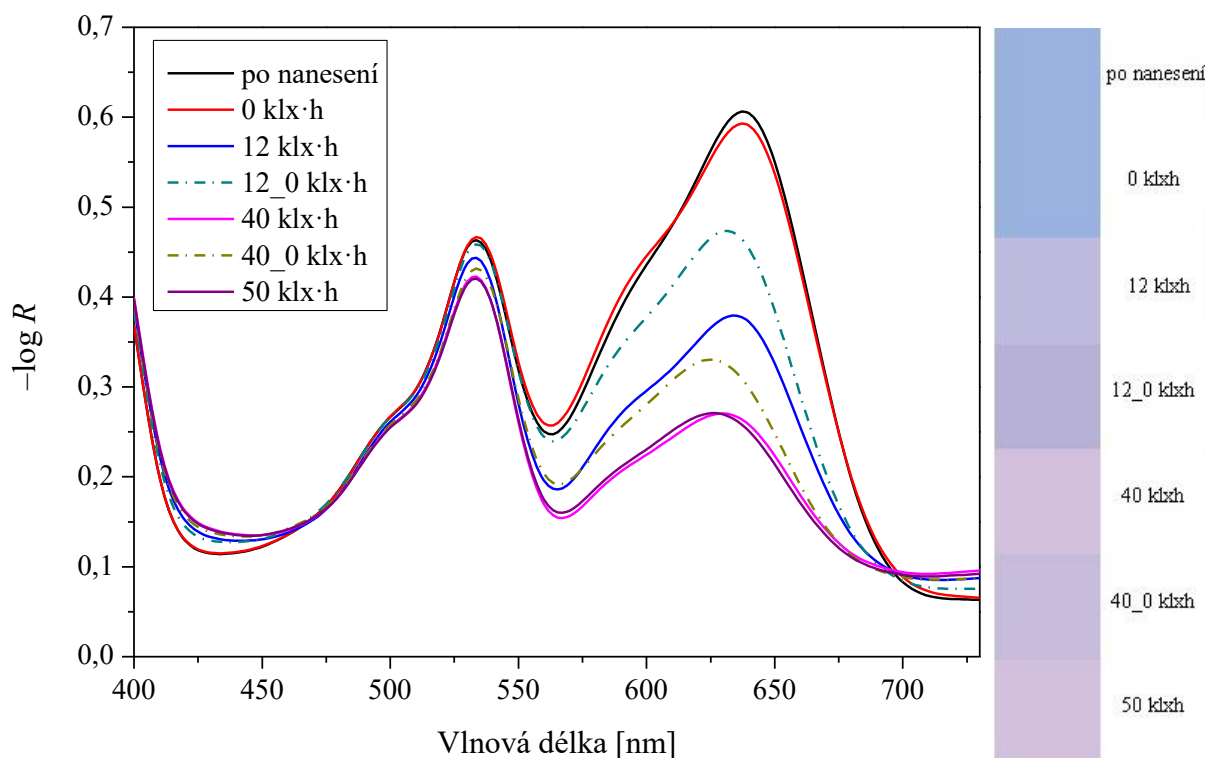
Byla připravena jedna kompozice bez úpravy pH. Tato kompozice pak byla využita ke dvěma typům experimentů.

V prvním typu experimentu docházelo ke kontinuální expozici vzorku LED svítidlem o intenzitě osvětlení 5000 lx. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách (12, 40, 50, 60, 125, 155 klx·h). Při tomto typu experimentu docházelo k postupnému blednutí, které zobrazuje graf a barevná škála (Obrázek 11). Z grafu je patrné, že rychlost blednutí postupně klesá.

Druhý typ experimentu byl opět proveden s LED svítidlem o intenzitě 5000 lx, avšak po každém osvitu byl dozimetr umístěn na jeden den do tmy. Z grafu i z přiložené barevné škály je zřejmé, že docházelo ke změně barvy (Obrázek 12). Tento nechtěný jev byl ještě znatelněji pozorován u dalšího experimentu s touto kompozicí, při kterém byla kompozice mezi jednotlivými expozicemi vždy dva dny ve tmě.



Obrázek 11 – Reflektanční spektra a barevná škála vzorku bez úpravy pH při kontinuální expozici



Obrázek 12 – Reflektanční spektra a barevná škála vzorku bez úpravy pH při diskontinuální expozici, 12_0, 40_0 klx·h jsou hodnoty po dnu ve tmě, před novou expozicí

Vzorky bez úpravy pH s roztokem polymeru D byly prověřeny třemi typy experimentů. Z grafů vyplývá, že při kontinuální expozici vzorků docházelo k velice pěknému barevnému přechodu, již při nízkém osvitu. Avšak diskontinuální expozice, které probíhají v galerijním prostředí (střídání dne a noci) ukázalo, že změna barvy po setrvání vzorků ve tmě není přijatelná pro galerijní potřeby.

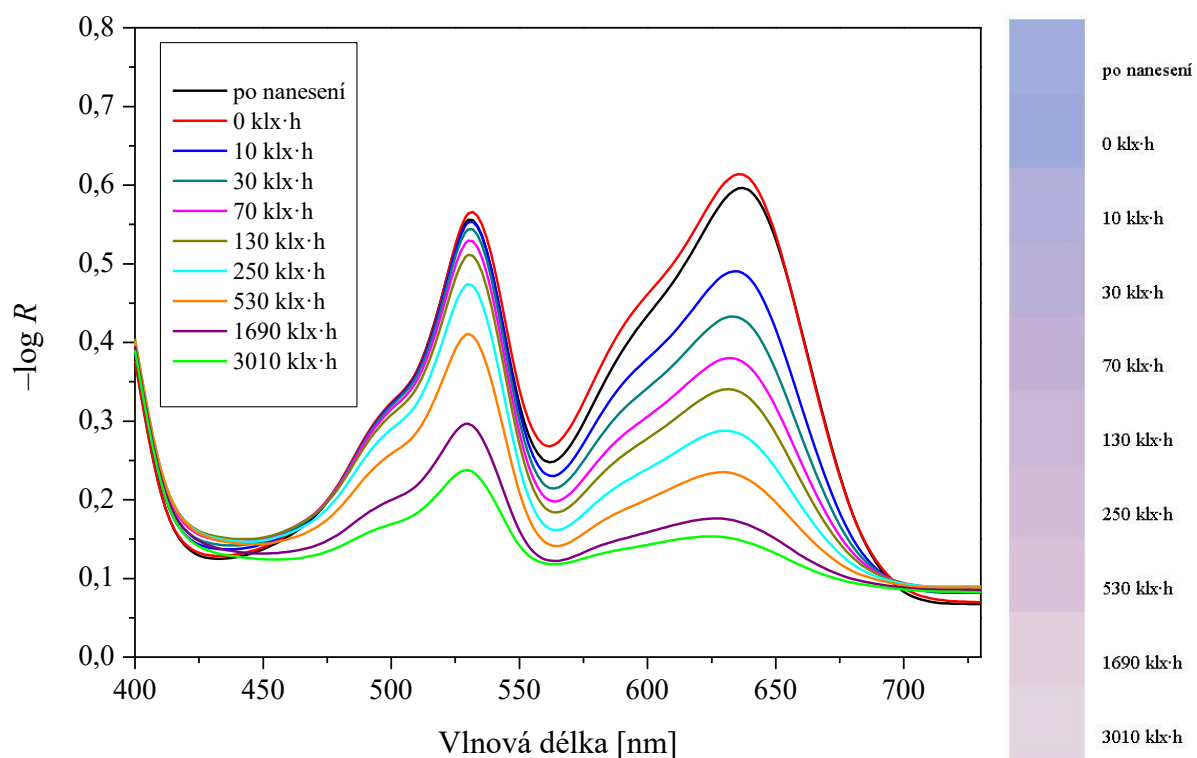
4.1.2 Kompozice s úpravou pH

Bylo připraveno pět vzorků o různém přídávku 2% NaOH. Vzorky 1 a 2 (Tabulka 6) však nebylo možné změřit. Větší množství 2% NaOH způsobovalo velice rychlé blednutí modrého barviva. Již při měření spektrofotometrem docházelo k odbarvování připravené vrstvy, tedy citlivost takto připravených kompozic byla příliš velká. U vzorku 3 docházelo k blednutí na místě měření až při opakovaném měření paprskovým spektrofotometrem. Měření však bylo provedeno až po 16-ti dnech od nanesení vrstev, kdy se vrstvy staly stálejšími, bylo tedy možné měřit i vzorek 3. Každý ze tří vzorků byl podroben třem typům experimentu.

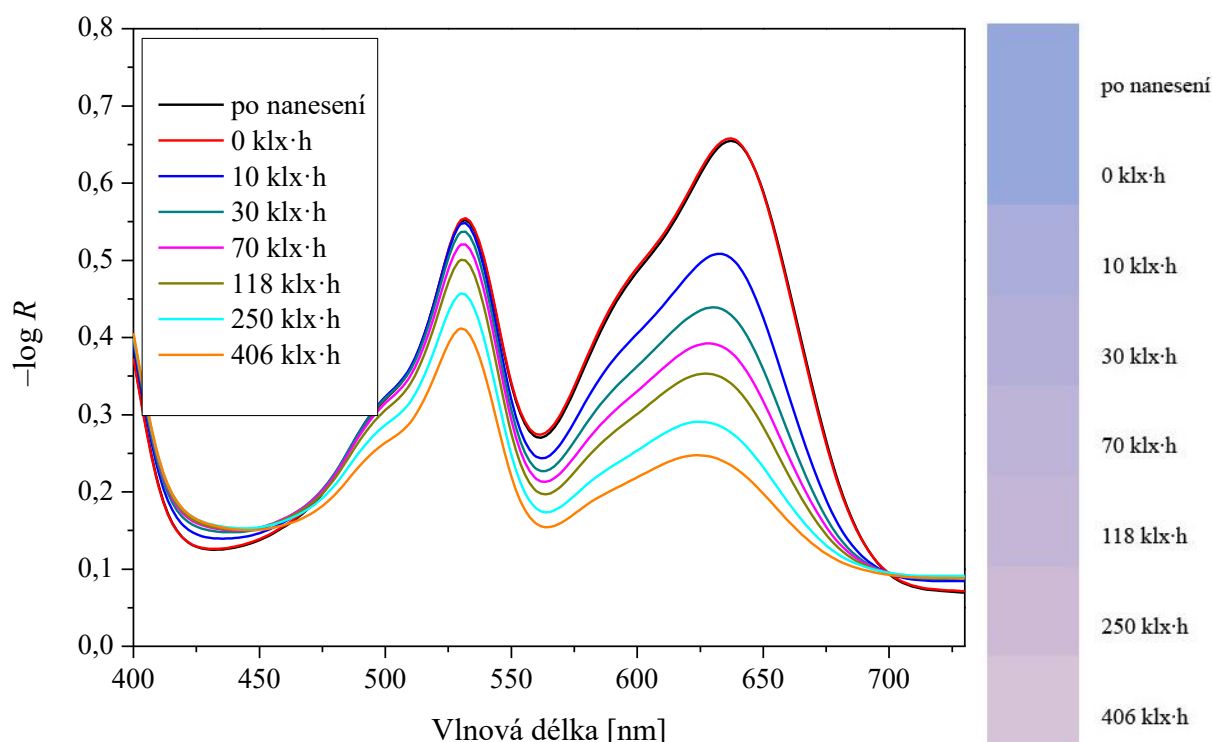
V prvním typu experimentu byl každý vzorek exponován kontinuálně LED svítidlem o intenzitě osvětlení 5000 lx (Obrázek 13). Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách. Z barevné změny je patrné, že přestože bylo vzorkům upravováno pH, po 16-ti dnech se stala barviva stálejší a není zde vidět markantní rozdíl mezi jednotlivými úpravami.

V druhém typu experimentu byl každý vzorek exponován LED svítidlem kontinuálně o intenzitě osvětlení 500 lx. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách. Graf a barevná škála byla vytvořena pro vzorek číslo 3 (Obrázek 14, Tabulka 6).

Ve třetím typu experimentu byl každý vzorek exponován LED svítidlem o intenzitě osvětlení 500 lx vždy 8 hodin a 16 hodin byl vzorek ponechán ve tmě. Reflektanční spektra byla měřena před i po jednotlivých dávkách.



Obrázek 13 – Reflektanční spektra vzorku 3 (Tabulka 6) s úpravou pH při kontinuální expozici s intenzitě osvětlení 5000 lx



Obrázek 14 – Reflektanční spektra vzorku 3 (Tabulka 6) s úpravou pH při kontinuální expozici s intenzitou osvětlení 500 lx

Tyto dlouhodobé experimenty potvrdili, že kompozice s tímto poměrem složek mohou blednout z modré na růžovou až téměř na bílou. Taková barevná změna by byla ideální. Bohužel se ukázalo stejně jako u experimentů bez úpravy pH, že vzorky při setrvání ve tmě mění barvu. Tento nechtěný jev se nepovedlo odstranit žádnou vyzkoušenou úpravou. Experiment také potvrdil, že připravené vrstvy pracují i ve tmě a stávají se stálejší. Vzorky, které nemohly být měřeny těsně po natažení z důvodu velice rychlého odbarvování bylo možné po 14 dnech měřit bez problémů, jelikož rychlost blednutí byla menší. Bylo by vhodné prozkoumat tento jev blíže a zjistit, zda dojde k ustálení rychlosti blednutí, nebo se stanou vrstvy barevně stálé. Tento typ experimentu však nebylo možné z časových důvodů provést.

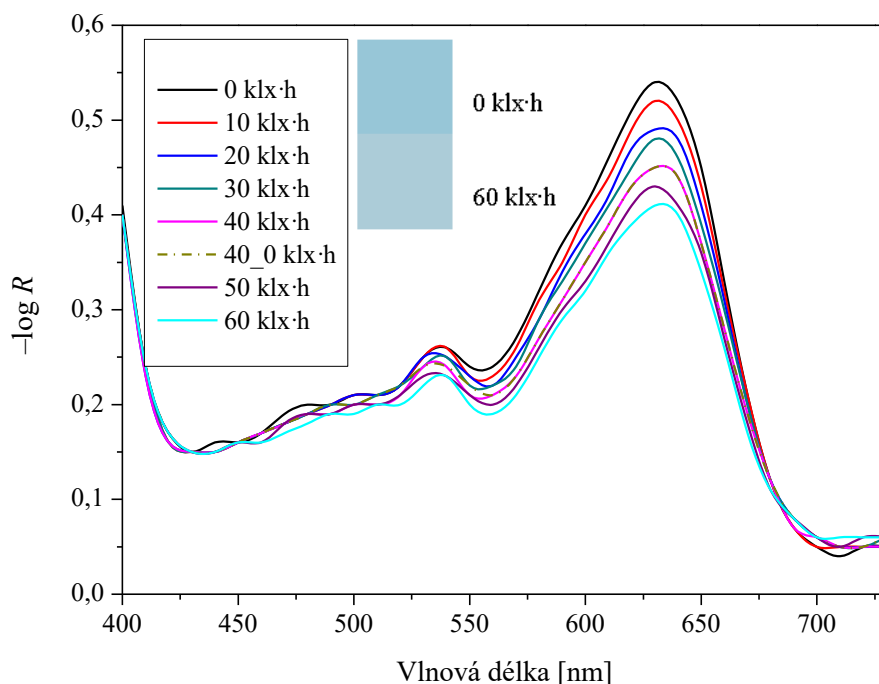
Úprava pH byla provedena také pomocí kalibračního činidla F. Tato úprava však měla za následek, že již při nanášení vrstev docházelo k úplnému vymizení modrého barviva. Takové kompozice nebyly měřeny.

4.2 Vyhodnocení vzorků s lakem CH

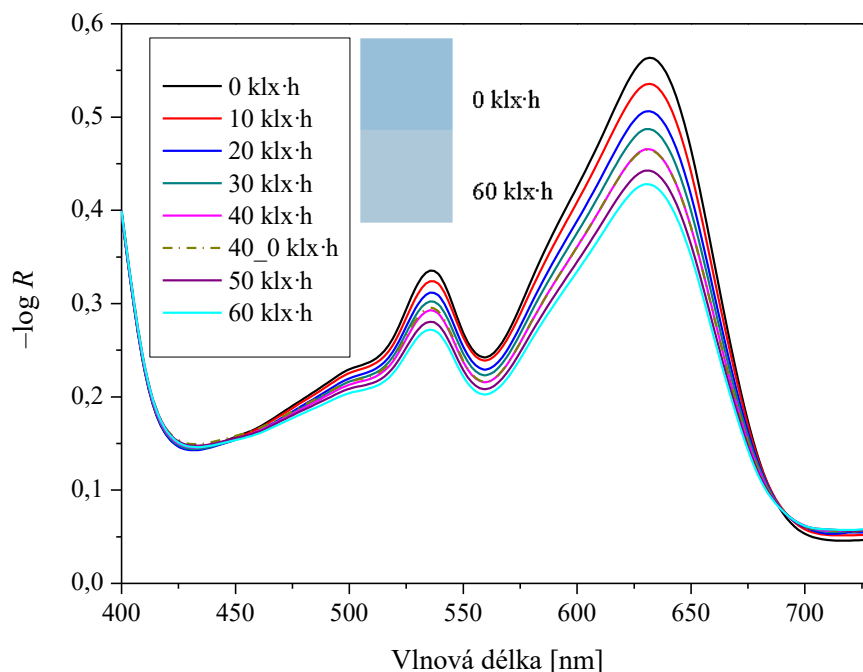
4.2.1 Kompozice bez úpravy pH

Bylo připraveno pět roztoků s různými poměry barviv a jeden roztok s menším množstvím laku CH. Připravené roztoky byly ponechány přes noc ve tmě a následujícího dne byly nataženy vrstvy za pomoci Bakerova pravítka o tloušťce 90 a 120 μm . Z každého roztoku byly připraveny dvě tloušťky vrstev, které byly sušeny v sušárně a dvě tloušťky vrstev, které byly sušeny volně na vzduchu. Tyto kompozice byly podrobeny jednomu typu experimentu, při kterém docházelo ke kontinuálnímu exponování vzorků pomocí LED svítidla o intenzitě osvětlení 5000 lx.

Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách. Při tomto typu experimentu docházelo k postupnému blednutí, které zachycuje graf (Obrázek 15) a barevný rozdíl mezi vzorkem před expozicí a po poslední expozici. Z grafu je patrné, že dochází k pomalému blednutí. Rozdíl mezi vrstvami 90 a 120 μm sušenými v sušárně jsou minimální, stejně tak mezi vrstvami 90 a 120 μm sušenými na vzduchu. Avšak mezi vrstvami sušenými v sušárně (Obrázek 15) a na vzduchu (Obrázek 16) jsou poměrně velké rozdíly. Vrstvy, které byly sušeny volně na vzduchu mají výraznější barvu, a především více viditelnou červenou složku. U vzorku číslo 5 (Tabulka 7), ve kterém je větší podíl červeného barviva, dochází při sušení na vzduchu k tomu, že maximum červené složky je vyšší, jak té modré.



Obrázek 15 – Reflektanční spektra vzorku číslo 1 (Tabulka 7) o tloušťce vrstvy 120 μm sušeného v sušárně, 40_0 klx·h je spektrum měřené po 16 hodinách ve tmě (před novou expozicí)

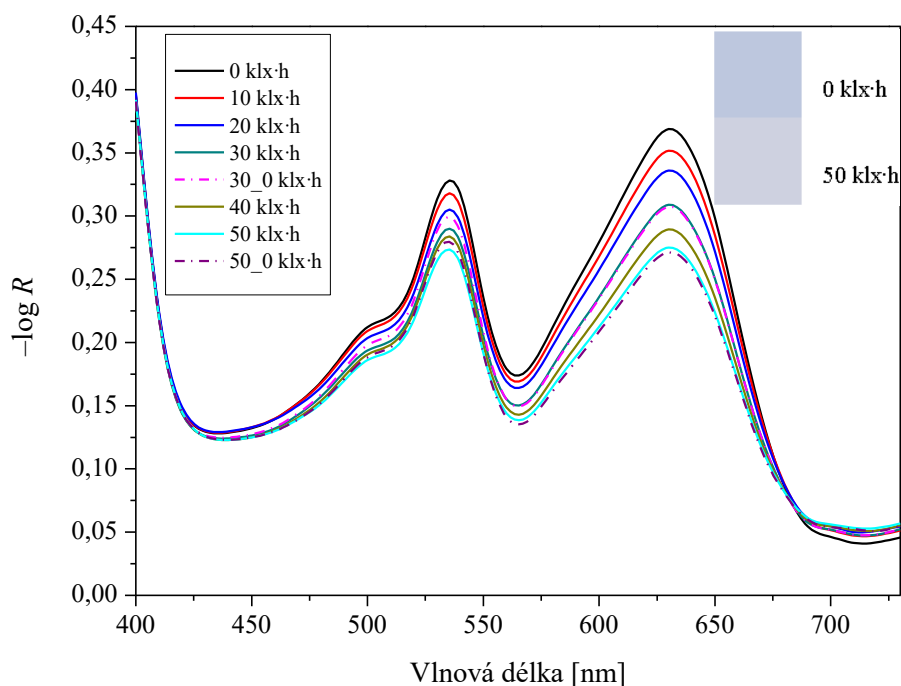


Obrázek 16 – Reflektanční spektra vzorku číslo 1 (Tabulka 7) o tloušťce vrstvy $120\ \mu\text{m}$ sušeného na vzduchu, 40_0 klx·h je spektrum měřené po 16 hodinách ve tmě (před novou expozicí)

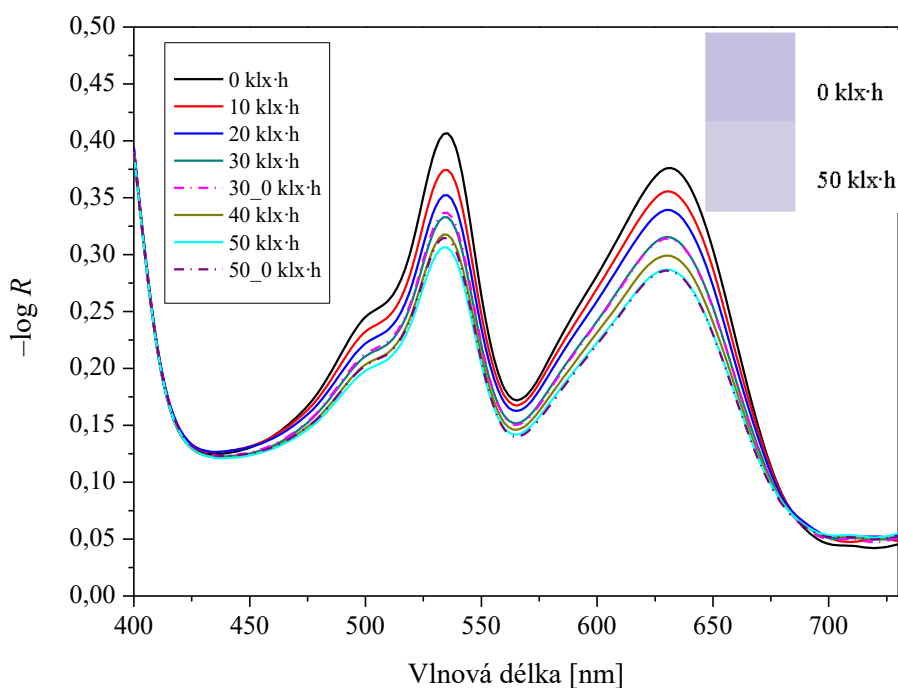
Z grafů je zřejmé, že nedocházelo k vracení barev tak, jako tomu bylo u kompozic s roztokem polymeru D. Bohužel všechny tyto vzorky byly poměrně světlé, tedy barevná změna nebyla příliš výrazná. A další nevýhodou těchto kompozic je to, že obě složky blednou téměř stejnou rychlostí a jejich změna barvy není výrazná.

4.2.2 Kompozice s úpravou pH

Pro získání hrubé představy o tom, v jakém rozmezí pH bychom se měli pohybovat, byl nejdříve proveden test s velkými přídávky kalibračního činidla F. Po získání těchto informací bylo připraveno šest roztoků o rozdílném množství kalibračního činidla F tak, aby se docílilo jemných úprav pH. Byly připraveny vrstvy pomocí Bakerova pravítka o tloušťce 60 a 90 μm . Z každého roztoku byly připraveny dvě tloušťky vrstev, které byly sušeny v sušárně a dvě tloušťky vrstev, které byly sušeny volně na vzduchu. Tyto kompozice byly podrobeny experimentu, při kterém docházelo ke kontinuálnímu exponování vzorků pomocí LED svítidla o intenzitě osvětlení 5000 lx. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách. Docházelo k postupnému blednutí, které zachycuje graf a barevný rozdíl mezi vzorkem před expozicí a po poslední expozici. Z grafu je patrné, že rychlost blednutí není příliš rychlá. Rozdíl mezi vrstvami 60 a 90 μm sušenými v sušárně jsou minimální, stejně tak mezi vrstvami 60 a 90 μm sušenými na vzduchu. Avšak mezi vrstvami sušenými v sušárně (Obrázek 17) a na vzduchu (Obrázek 18) jsou poměrně velké rozdíly. Vrstvy, které byly sušeny volně na vzduchu mají výraznější barvu, a především více viditelnou červenou složku.



Obrázek 17 – Reflektanční spektra vzorku číslo 6 (Tabulka 8) o tloušťce vrstvy $90\ \mu\text{m}$ sušeného v sušárně, 30_0 klx·h je spektrum měřené po 16 hodinách ve tmě (před novou expozicí) a 50_0 klx·h je spektrum měřené po 72 hodinách ve tmě



Obrázek 18 – Reflektanční spektra vzorku číslo 6 (Tabulka 8) o tloušťce vrstvy $90\ \mu\text{m}$ sušeného na vzduchu, 30_0 klx·h je spektrum měřené po 16 hodinách ve tmě (před novou expozicí) a 50_0 klx·h je spektrum měřené po 72 hodinách ve tmě

Z grafů je patrné, že docházelo k mírnému vracení červené složky. Tento posun je minimální po setrvání vzorku 16 hodin ve tmě a podstatně viditelnější je po 72 hodinách. Přesto je však tato změna zanedbatelná v porovnání se vzorky kompozic s roztokem polymeru D. Avšak vzorky byly stejně jako bez úpravy pH dosti světlé a barevná změna tak nebyla výrazná.

S přidavkem kalibračního činidla F byla rychlost blednutí modrého barviva konstantní, naproti tomu rychlost blednutí červeného barviva byla s přidavkem kalibračního činidla F vyšší. To potvrzují i závislosti rychlostních konstant prvního řádu červeného a modrého barviva v závislosti na přidavku kalibračního činidla F u vzorků sušených v sušárně (Obrázek 19) i na vzduchu (Obrázek 20). Rychlostní konstanty prvního řádu byly získány z naměřených hodnot reflektance, které byly přepočteny na záporný dekadický logaritmus. Konkrétně pro červené barvivo byly vybírány hodnoty při vlnové délce 540 nm a pro modré barvivo při vlnové délce 630 nm. Tyto dvě vlnové délky reprezentují maxima absorpce jednotlivých barviv. Získané hodnoty byly dělené hodnotami v čase nula (před expozicí) a byly označeny jako relativní spektrální optická hustota se značkou D_{rel} . Přirozený logaritmus tohoto podílu je lineárně závislý na čase expozice (Rovnice 5). Pomocí funkce Linregrese z programu Microsoft Excel byly vypočteny rychlostní konstanty prvního řádu. Dále byly z funkce Linregrese použity vypočtené hodnoty standardních chyb a vyjádřeny v grafech pomocí chybových úseček. Z těchto grafů je patrné, že přidavek kalibračního činidla F neměl vliv na blednutí modré složky, která je jak při sušení v sušárně, tak při sušení na vzduchu téměř konstantní. Přidavek tohoto činidla měl vliv na rychlost blednutí červené složky, která s přidavkem činidla rychleji bledla. Přestože byl získán tento poznatek, barevná změna těchto kompozic není příliš výrazná.

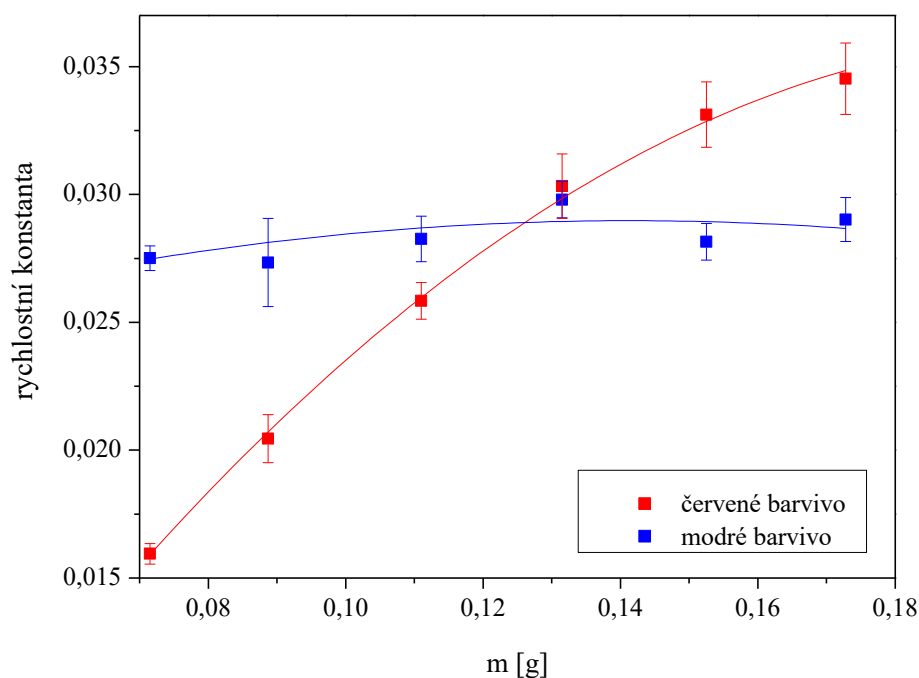
$$-\ln \frac{-\log R}{-\log R_0} = -\ln D_{rel} = k \cdot t \quad (5)$$

Tabulka 11 – Vypočtené hodnoty rychlostních konstant prvního řádu a standardních chyb pro vzorky o tloušťce 90 μm sušených v sušárně (Obrázek 19)

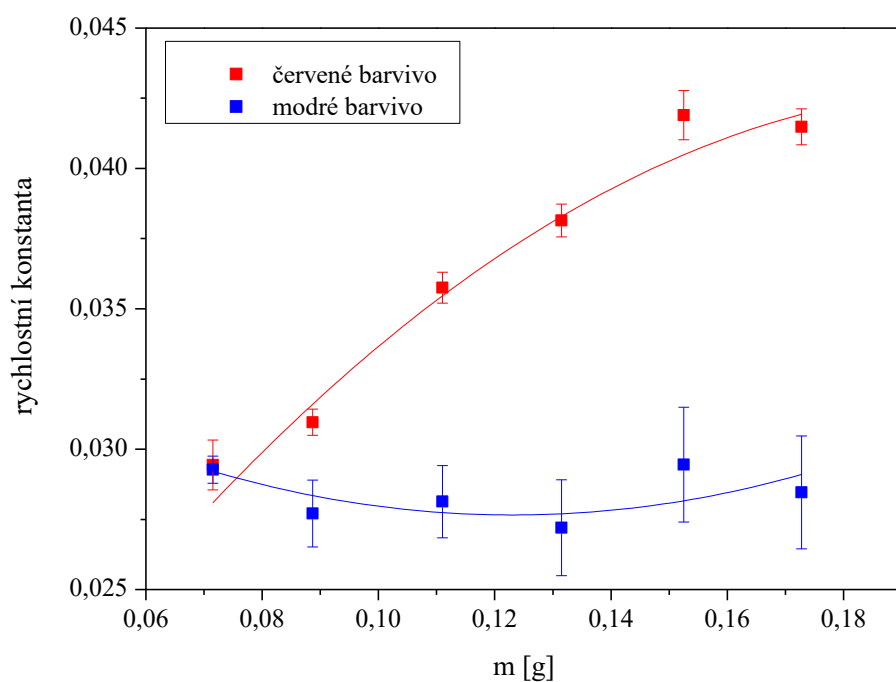
Kalibrační činidlo F [g]	Červené barvivo		Modré barvivo	
	Rychlostní konstanta	Standardní chyba	Rychlostní konstanta	Standardní chyba
0,0715	0,0160	0,0004	0,0275	0,0005
0,0887	0,0205	0,0009	0,0273	0,0017
0,1110	0,0258	0,0007	0,0283	0,0009
0,1315	0,0303	0,0013	0,0298	0,0007
0,1525	0,0331	0,0013	0,0282	0,0007
0,1728	0,0345	0,0014	0,0290	0,0009

Tabulka 12 – Vypočtené hodnoty rychlostních konstant prvního řádu a standardních chyb pro vzorky o tloušťce 90 μm sušených na vzduchu (Obrázek 20)

Kalibrační činidlo F [g]	Červené barvivo		Modré barvivo	
	Rychlostní konstanta	Standardní chyba	Rychlostní konstanta	Standardní chyba
0,0715	0,0294	0,0009	0,0293	0,0005
0,0887	0,0310	0,0005	0,0277	0,0012
0,1110	0,0358	0,0006	0,0281	0,0013
0,1315	0,0382	0,0006	0,0272	0,0017
0,1525	0,0419	0,0009	0,0295	0,0021
0,1728	0,0415	0,0006	0,0285	0,0020



Obrázek 19 – Závislost rychlostní konstanty prvního řádu na přidavku kalibračního činidla F u vzorků o tloušťce $90\ \mu\text{m}$ sušených v sušárně (Tabulka 11)



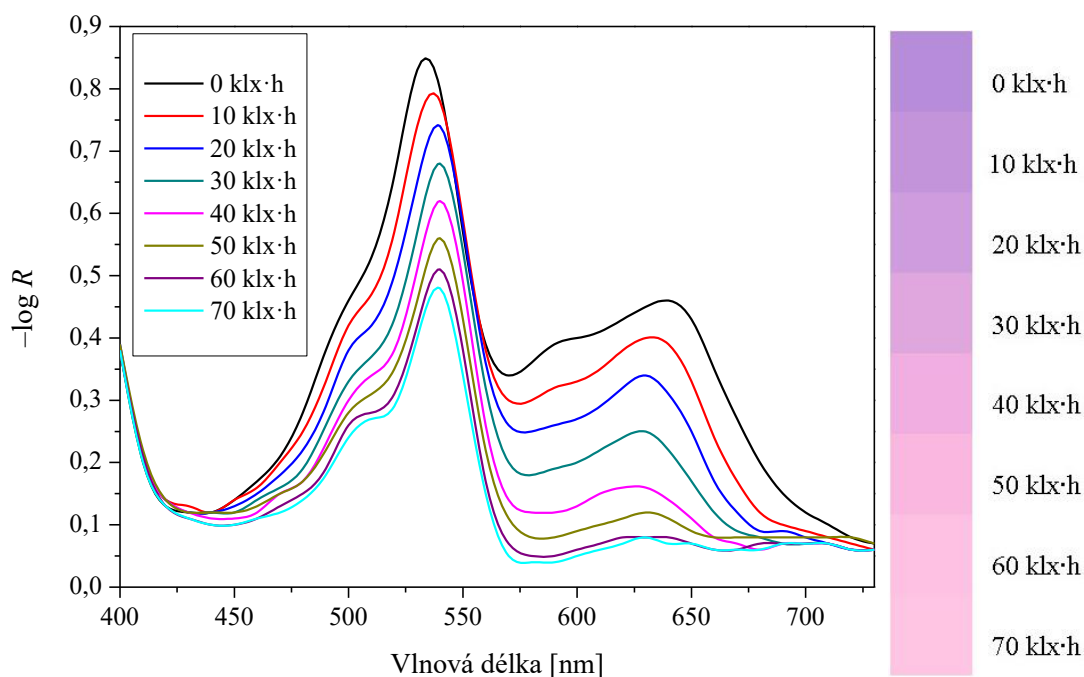
Obrázek 20 – Závislost rychlostní konstanty prvního řádu na přidavku kalibračního činidla F u vzorků o tloušťce $90\ \mu\text{m}$ sušených na vzduchu (Tabulka 12)

Úpravy pH byly provedeny také pomocí kyseliny benzoové. Tato úprava však nebyla úspěšná. Kyselina benzoová odbarvila červenou složku a kompozice byly následně jenom modré, což bylo nežádoucí vzhledem k našim požadavkům.

4.3 Vyhodnocení vzorků s roztokem polymeru B

4.3.1 Kompozice bez úpravy pH

Byly připraveny tři roztoky s různými poměry barviv (Tabulka 9). Připravené roztoky byly ponechány 48 hodin ve tmě. Následně byly z každého vzorku nataženy tři tloušťky vrstev za pomoci Bakerova pravítka o tloušťkách 60, 90 a 120 μm . Vrstvy byly sušeny v sušárně na 100 °C po dobu 3 minut nebo na vzduchu. Usušené vzorky byly náchylné na otisky prstů, které na vrstvách zanechávaly světlejší místa. Vrstvy sušené na vzduchu se chovaly nepředvídatelně, tedy jejich barevná změna byla u každého vzorku jiná. Tento jev byl nejspíše způsobem rozlišnou oxidací vzorků. Kompozice byly kontinuálně exponovány pomocí LED svítidla o intenzitě osvětlení 5000 lx. Reflektanční spektra byla měřena po jednotlivých dávkách. Postupné blednutí zachycuje graf (Obrázek 21), ze kterého je patrné, že více viditelná byla červená složka a vrstva před expozicí měla růžovo-fialovou barvu. Dále je z grafu patrné, že blednutí bylo poměrně rychlé. Při porovnání jednotlivých tlouštěk vrstev jedné kompozice se dá usuzovat, že čím tlustší je vrstva, tím sytější je její barva, a tedy i intenzivnější změna barvy.



Obrázek 21 – Reflektanční spektra vzorku číslo 1 (Tabulka 9) o tloušťce vrstvy 90 μm

Připravené vrstvy byly použity k otestování, jestli nedochází po dvou dnech od natažení vrstev ke změně reaktivity. Z naměřených výsledků lze usuzovat, že vrstvy byly stále stejně reaktivní. Tato skutečnost se potvrdila také v dalším testu. Exponované vzorky byly ponechány měsíc ve tmě, načež byly opět exponovány stejným způsobem. Z naměřených výsledků bylo patrné, že po měsíci setrvání vzorků ve tmě nedošlo k téměř žádnému návratu barvy a reakce probíhala i po této „přestávce“.

4.3.2 Kompozice s úpravou pH

Byla připravena řada vzorků, kterým bylo upraveno pH tak, aby měly počáteční barvu modrou. Takto připravené vzorky byly ponechány ve tmě přes noc. Dalšího dne byly natahovány vrstvy, které byly sušeny v sušárně na 100 °C po dobu 3 minut. Natažené mokré vrstvy měly modrou barvu, avšak po vložení vrstev do sušárny došlo ke změně barvy vlivem oxidace a po krátké době ve tmě získaly opět růžovo-fialovou barvu. Tento jev se projevil u celé řady připravených vzorků. Výsledná barva všech suchých vzorků byla totožná. Tyto vzorky nebyly měřeny, jelikož cílem této optimalizace měla být modrá vrstva, aby bylo docíleno lepší barevné změny než bez úpravy pH.

Úprava pH byla provedena pomocí tří kyselin. Nejdříve byla zkoušena kyselina benzoová, dále 1% roztok kyseliny chlorovodíkové a nakonec byl testován i roztok kyseliny citronové. S přidavkem kyseliny benzoové nedocházelo k téměř žádné změně barvy roztoku, ani natažené vrstvy, přestože bylo přidáváno velké množství této kyseliny. Naopak přidavek kyseliny chlorovodíkové byl velice efektivní a již s malým přidavkem této kyseliny bylo dosaženo tyrkysového zbarvení roztoku i natažené mokré vrstvy. Jako poslední byla testována úprava pH za pomoci kyseliny citronové a to z toho důvodu, jelikož nebylo zřejmé, z jakých důvodů vrstvy po zasušení mění barvu. První z předpokladů byl ten, že by to mohlo být silou kyseliny, což se však nepotvrdilo. Kyselina citronová dosáhla po větším přidavku také modré barvy roztoku i mokřích vrstev. Avšak po zasušení vrstev s přidavkem kyseliny chlorovodíkové či kyseliny citronové nebyl pozorován žádný rozdíl mezi jednotlivými úpravami.

5 ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na studium a optimalizaci tiskových inkoustů pro galerijní dozimetry. Pro optimalizaci byla využita úprava několika parametrů, kterými bylo pH jednotlivých kompozic, poměry barviv, množství polymeru nebo sušení různými způsoby.

Úprava pH byla prováděna za pomoci kalibračního činidla F, NaOH, kyseliny chlorovodíkové, benzoové nebo citronové. Tyto úpravy měly za následek výraznější změnu barvy nebo rychlejší odbarvování výsledných kompozic. U kompozic s roztokem polymeru D bylo zjištěno, že úprava pH pomocí kalibračního činidla F je nevhodná, jelikož připravené kompozice během samotného nanášení měnily barvu, tedy rychlost reakce byla příliš vysoká. Kompozice s roztokem NaOH, a tedy jemnější úpravou pH měli rychlost reakce nižší. U kompozic s lakem CH byla úprava pH prováděna pomocí kalibračního činidla F. Tyto úpravy vedli ke zvýraznění červené složky v kompozici, tedy tvorbě modro-fialových kompozic. Bohužel žádná úprava pH nezvýšila rychlost reakce. Kompozice s roztokem polymeru B byly upravovány pomocí kyselin. Bylo zjištěno, že úprava pH pomocí kyseliny benzoové nezpůsobila znatelnou změnu, naopak pomocí kyseliny chlorovodíkové i kyseliny citronové došlo sice k změně barvy nanesených mokrých vrstev, avšak velice rychle došlo k jejich oxidaci.

Úprava poměru barviv byla provedena pouze u kompozic s lakem CH a s roztokem polymeru B. Kompozice s lakem CH byly upravovány tak, aby převyšovalo buď modré nebo červené barvivo. Ukázalo se, že zvýšení červené složky vedlo k tvorbě modro-fialové vrstvy, avšak změna barvy nebyla příliš výrazná. U kompozic s roztokem polymeru B byl upravován poměr barviv, avšak tyto úpravy by bylo třeba prozkoumat více, než bylo doposud provedeno.

Během experimentů bylo zjištěno, že velký vliv na výsledný vzhled jednotlivých kompozic má jejich sušení. Byly testovány dva typy sušení, a to při laboratorní teplotě a v sušárně při 100 °C po dobu 3 minut. Rozdíly byly markantní především u kompozic s roztokem polymeru B, které se při sušení na vzduchu chovali nepředvídatelně. Kompozice sušené na vzduchu s lakem CH měly viditelnější červenou složku, než kompozice sušené v sušárně. Toto zjištění bylo sice zajímavé, avšak pro komerční účely by byla používána sušárna, tedy změny při sušení na vzduchu mohou být zanedbány.

U kompozic s roztokem polymeru D bylo zjištěno, že červené barvivo je při používání poměru složek podstatně stálejší jak modré. Po každé expozici docházelo k poklesu obou složek, avšak podstatně větší vyblednutí bylo možné pozorovat u modrého barviva. Tento efekt je velice žádoucí, jelikož tímto způsobem je možné dosáhnout vyšší citlivosti, lepšímu určení barevné změny. Dále bylo u těchto kompozic zjištěno, že na kompozice má velký vliv doba od nanesení vrstev. Při experimentech provedených ihned po natažení vrstev, kdy barviva nebyla ještě stálá, docházelo k rychlejšímu vyblednutí než u experimentů provedených delší dobu od nanesení vrstev. Dalším poznatkem bylo, že tyto kompozice mají tendenci po setrvání ve tmě po expozici měnit barvu. Tento nechtěný jev měl za následek opuštění experimentů na těchto kompozicích. Přestože barevná změna z modré na růžovou těchto kompozic byla žádoucí, diskontinuální expozice prokázala nepoužitelnost těchto kompozic jako kumulativních senzorů.

Kompozice s lakem CH naproti kompozicím s roztokem polymeru D byly stále i po delším setrvání ve tmě. Přestože tyto kompozice vypadaly velice nadějně, byl zde problém s blednutím červeného a modrého barviva, jelikož obě složky bledly při používaném poměru všech složek stejnou rychlostí. Přes všechny snahy včetně úpravy pH nebylo docíleno změny rychlosti blednutí barviv. Výsledná barevná změna proto nebyla výrazná, což nás vedlo k opuštění tohoto experimentu.

U kompozic s roztokem polymeru B bylo zjištěno, že se jedná o velice stálý systém, pokud není upravováno pH. V kompozicích bez úpravy pH byla barevná změna výrazná, přestože se nepodařilo docílit změny barvy z modré do růžové. Výhodou těchto kompozic byla rychlost reakce a naprostá stálost, což se ověřilo po měsíci setrvání vrstev ve tmě. A i po takto dlouhé době byly vrstvy schopné blednout dále. U kompozic s úpravou pH docházelo po usušení vrstev k oxidaci, která vedla k změně barvy vrstvy z modré na fialovou. Tento nechtěný jev byl pozorován u všech provedených experimentů s úpravou pH.

Ze všech těchto poznatků by se dalo usoudit, že nejvhodnější změnu barvy měly kompozice s roztokem polymeru D, avšak z důvodu jejich změny barvy po setrvání vzorků ve tmě je není možné použít jako kumulativních senzorů. Kompozice s lakem CH by bylo možné použít pro galerijní exponáty se střední citlivostí na světlo, jelikož barevná změna vzorků není při krátké expozici výrazná. Nejvhodnější kompozice se z doposud provedených experimentů zdály ty s roztokem polymeru B, jelikož připravené vrstvy byly stále i po dlouhém setrvání vzorků ve tmě. Bylo však zjištěno, že úprava pH v tomto případě nebude efektivní. Slibnější výsledky prokázaly vzorky bez úpravy pH s pozměněným poměrem barviv, což se však bude muset prokázat dalšími experimenty.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. Dostál J, Janáček Z. *Fyzika*. Vysoké učení technické v Brně; 1997.
2. Kuchling H. *Fyzika*. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry; 1980.
3. Ďurovič M, Krejčí A, Zelinger J, Neuvirt J, Paulusová H, Bacílková B. Závěrečná zpráva grantového úkolu. Vliv světla a ultrafialového záření na archivní dokumenty; 2009; Praha.
4. Světelné spektrum. In. <http://www.netcam.cz/encyklopedie-ip-zabezpeceni/img/svetelne-spektrum.jpg>.
5. Jančovič A. *Vnímání barev* [Diplomová práce], Masarykova univerzita v Brně, Pedagogická fakulta, Katedra fyziky; 2005.
6. Hannelore R, Graham M. LiDo: A light dosimeter for monitoring cultural heritage. *Conservation Journal* 2003, 43.
7. Bacci M, Cucci C, Dupont AL, Lavedrine B, Picollo M, Porcinai S. Disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums. *Environmental Science & Technology*. 2003;37(24):5687-5694.
8. Sokanský K, Novák T, Bálský M, et al. *Světelná technika*. Praha: České vysoké učení technické v Praze; 2011.
9. Krtilová A, Matoušek J, Monzer L. *Světlo a osvětlování*. Praha: Avicenum; 1981.
10. Lapčík L, Pelikán P, Čeppan M, Němeček R. *Fotochemické procesy*. Alfa; 1989.
11. Dahlin E. Preventive conservation strategies for organic objects in museums, historic buildings and archives. Paper presented at: 5th EC Conference report "Cultural Heritage Research: a pan European Challenge 2002.
12. Bacci M, Cucci C, Mencaglia AA, Mignani AG. Innovative Sensors for Environmental Monitoring in Museums. *Sensors (Basel, Switzerland)*. 2008;8(3):1984-2005.
13. Monitoring light and UV radiation. <https://www.museumsgalleriesscotland.org.uk/advice/collections/monitoring-light-and-uv-radiation/>.
14. Kolar J. A light dosimeter for monitoring cultural heritage: development, testing and transfer to market (the LiDo project). 2004; Ljubljana.
15. Häder D-P, Lebert M. Eldonet — European Light Dosimeter Network. In: Ghetti F, Checcucci G, Bornman JF, eds. *Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models Pisa, Italy June 2001*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2006:95-108.
16. Häder D-P, Lebert M, Schuster M, Ciampo Ld, Helbling EW, McKenzie R. ELDONET—A Decade of Monitoring Solar Radiation on Five Continents. *Photochemistry and Photobiology*. 2007;83(6):1348--1357.
17. Lebert M, Schuster M, Häder D-P. The European Light Dosimeter Network: four years of measurements. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2002;66(1):81 - 87.
18. Bacci M, Picollo M, Porcinai S, Radicati B. Evaluation of the museum environmental risk by means of tempera-painted dosimeters. 2000;365(1–2):25-34.
19. Mignani AG, Bacci M, Mencaglia AA, Senesi F. Equivalent light dosimetry in museums with blue wool standards and optical fibers. *Ieee Sensors Journal*. 2003;3(1):108-114.
20. The Blue Wool Scale. <http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20blue%20wool.html>.

21. Information on fabrics. <http://www.vano-home-interiors.be/A-propos-de-Vano/Informations-Tissus.aspx?lang=en-GB>.
22. Dvořák M. Dozimetry světelné expozice pro sbírkové materiály citlivé na světlo. 2004:5.
23. Dupont A-L, Cucci C, Loisel C, Bacci M, Lavedrine B. Development of LightCheck® Ultra: A novel dosimeter for monitoring lighting conditions of highly photosensitive artefacts in museums. *Studies in Conservation*. 2008;53(1):49-72.
24. Bacci M. *LightCheck® , new disposable indicators for monitoring lighting conditions in museums*. London, United Kingdom: James & James; 2005.

7 SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

PAR	fotosynteticky aktivní záření
UV	ultrafialové
IR	infračervené
LCU	LightCheck Ultra
LCS	LightCheck Sensitive
BWS	Blue Wool Standard
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlování
c_0	rychlost šíření elektromagnetických vln ve vakuu
T	perioda
λ	vlnová délka
ν	kmitočet
R	reflektance
E	intenzita osvětlení
A	plocha
Φ	světelný tok
H	osvit
t	čas